

DELPHION

No active tr

**RESEARCH****PRODUCTS****INSIDE DELPHION**

Log Out Work Files Saved Searches

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Der

The Delphion Integrated View

Get Now: PDF | File History | Other choices

Tools: Add to Work File: Create new Work

View: Expand Details | INPADOC | Jump to: Top

Email

? Title: **WO02098561A1: CONDUCTIVE CATALYST PARTICLE AND ITS MANUFACTURING METHOD, GAS-DIFFUSING CATALYST ELECTROCHEMICAL DEVICE**[French]

? Country: **WO** World Intellectual Property Organization (WIPO)

? Kind: **A1** Publ.of the Int.Appl. with Int.search report I

? Inventor: **KATORI, Kenji**; c/o SONY CORPORATION, 7-35, Kitashinagawa 6-chome, Shinagawa-ku, Tokyo 141-0001, Japan
KANEMITSU, Toshiaki; c/o SONY CORPORATION, 7-35, Kitashinagawa 6-chome, Shinagawa-ku, Tokyo 141-0001, Japan
SHIRAI, Katsuya; c/o SONY CORPORATION, 7-35, Kitashinagawa 6-chome, Shinagawa-ku, Tokyo 141-0001, Japan

? Assignee: **SONY CORPORATION**, 7-35, Kitashinagawa 6-chome, Shinagawa-ku, Tokyo 141-0001, Japan

Corporate Tree data: Sony Corp ([SONY](#));
[News](#), [Profiles](#), [Stocks](#) and More about this company

? Published / Filed: **2002-12-12 / 2002-05-24**

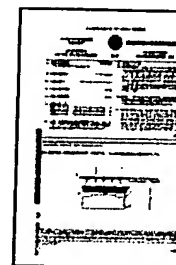
? Application Number: **WO2002JP0005035**

? IPC Code: Advanced: [B01J 23/40](#); [B01J 23/42](#); [B01J 23/56](#); [B01J 23/62](#); [B01J 23/648](#); [B01J 23/652](#); [B01J 23/89](#); [B01J 32/00](#); [B01J 35/00](#); [B01J 37/02](#); [B01J 37/34](#); [B22F 1/02](#); [C22C 5/00](#); [H01M 4/86](#); [H01M 4/88](#); [H01M 4/90](#); [H01M 8/10](#); [C23C 14/22](#);
 Core: [B01J 23/54](#); [B01J 37/00](#); more...
 IPC-7: [B01J 35/02](#); [B01J 37/02](#); [C22C 5/00](#); [H01M 4/88](#); [H01M 4/92](#);

? ECLA Code: **B01J23/40**; **B01J23/56**; **B01J35/00D4**; **B01J37/02G**; **B01J37/34**; **B22F1/02B**; **C22C5/00**; **H01M4/04V2**; **H01M4/88**; **H01M4/90C**;

? Priority Number: 2001-06-01 **JP2001000166646**
 2001-06-29 **JP2001000198280**
 2002-04-30 **JP2002000128199**

? Abstract: A conductive catalyst particle composed of a conductive powder particle to which adhered is a catalyst material made of an alloy of a noble metal material and an additive material not thermally forming a solid solution in the noble metal material or an alloy of MI &Ipar;at least one kind selected from noble metal elements) and MII &Ipar;at least one kind selected from Fe, Co, Ni, Cr, Al, Cu, Hf, Zr, Ti, V, Nb, Ta, W, Ga, Sn, Ge, Si, Re, Os, Pb, Bi, Sb, Mo, Mn, O, N, C, Zn, In, and rare earth elements). The conductive catalyst particle is produced by simultaneously attaching the noble metal material and the additive material to the conductive power particle or the MI and the MII by physical vapor deposition. The conductive catalyst particle does not undergo sintering and is applied to a gas-diffusing catalytic electrode and an electric device using the electrode.\$Cette



BEST AVAILABLE COPY

invention concerne une particule catalytique conductrice composée d'une particule en poudre conductrice sur laquelle est collé un matériau catalytique fait un d'un alliage de métal noble et d'additif ne formant pas thermiquement une solution solide dans le métal noble ou un alliage de MI (au moins une sorte pris parmi des éléments de métaux nobles) et de MII (au moins un pris parmi Fe, Co, Ni, Cr, Al, Cu, Hf, Zr, Ti, V, Nb, Ta, W, Ga, Sn, Ge, Si, Re, Os, Pb, Bi, Sb, Mo, Mn, O, N, C, Zn, In et des éléments de terres rares). La particule catalytique conductrice s'obtient en fixant simultanément le matériau à base de métal noble et le matériau additif à la particule de poudre conductrice ou au MI et au MII par dépôt physique en phase vapeur. La particule catalytique conductrice n'est pas soumise à un frittage et est appliquée sur une électrode catalytique à diffusion gazeuse et sur un dispositif électrique utilisant ladite électrode. [French]

⌚ Attorney, Agent
or Firm:

NAKAMURA, Tomoyuki ; c/o Miyoshi International Patent Office, 9th Floor, Toranomon Daiichi Building, 2-3, Toranomon 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105-0001 Japan

⌚ INPADOC
Legal Status:
⌚ Designated
Country:

[Show legal status actions](#)

[Get Now: Family Legal Status Report](#)

AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR
CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL
IN IS KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN
MW MX MZ NO NZ OM PH PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ
TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZM ZW,
European patent: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU
MC NL PT SE TR, **OAPI patent:** BF BJ CF CG CI CM GA GN GQ
GW ML MR NE SN TD TG, **ARIPO patent:** GH GM KE LS MW MZ
SD SL SZ TZ UG ZM ZW, **Eurasian patent:** AM AZ BY KG KZ MD
RU TJ TM

⌚ Family:

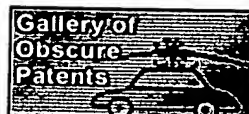
[Show 7 known family members](#)

⌚ Other Abstract
Info:

None



THOMSON



[Nominate this for the Gallery...](#)

Copyright © 1997-2007 The Thor

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact U](#)

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 12 月 12 日 (12.12.2002)

PCT

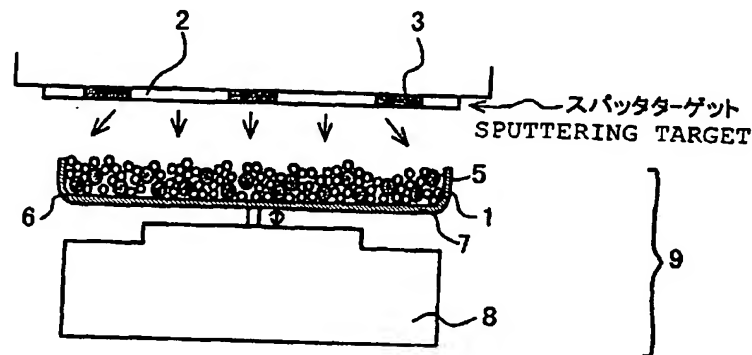
(10) 国際公開番号
WO 02/098561 A1

- (51) 国際特許分類:
37/02, H01M 4/88, 4/92, C22C 5/00
- (21) 国際出願番号:
PCT/JP02/05035
- (22) 国際出願日:
2002 年 5 月 24 日 (24.05.2002)
- (25) 国際出願の言語:
日本語
- (26) 国際公開の言語:
日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-166646 2001 年 6 月 1 日 (01.06.2001) JP
特願2001-198280 2001 年 6 月 29 日 (29.06.2001) JP
特願2002-128199 2002 年 4 月 30 日 (30.04.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 香取 健二 (KATORI, Kenji) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 金光 俊明 (KANEMITSU, Toshiaki) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 白井 克弥 (SHIRAI, Katsuya) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 中村 友之 (NAKAMURA, Tomoyuki); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: CONDUCTIVE CATALYST PARTICLE AND ITS MANUFACTURING METHOD, GAS-DIFFUSING CATALYST ELECTRODE, AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

(54) 発明の名称: 導電性触媒粒子及びその製造方法、ガス拡散性触媒電極及び電気化学デバイス



(57) Abstract: A conductive catalyst particle composed of a conductive powder particle to which adhered is a catalyst material made of an alloy of a noble metal material and an additive material not thermally forming a solid solution in the noble metal material or an alloy of MI (at least one kind selected from noble metal elements) and MII (at least one kind selected from Fe, Co, Ni, Cr, Al, Cu, Hf, Zr, Ti, V, Nb, Ta, W, Ga, Sn, Ge, Si, Re, Os, Pb, Bi, Sb, Mo, Mn, O, N, C, Zn, In, and rare earth elements). The conductive catalyst particle is

[続葉有]

WO 02/098561 A1



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

produced by simultaneously attaching the noble metal material and the additive material to the conductive power particle or the MI and the MII by physical vapor deposition. The conductive catalyst particle does not undergo sintering and is applied to a gas-diffusing catalytic electrode and an electric device using the electrode.

(57) 要約:

導電性粉体の表面に、貴金属材料と前記貴金属材料に対して熱的に非固溶系の添加材料との合金からなる触媒材料、あるいは、MI（貴金属元素から選ばれた少なくとも1種）とMII（Fe、Co、Ni、Cr、Al、Cu、Hf、Zr、Ti、V、Nb、Ta、W、Ga、Sn、Ge、Si、Re、Os、Pb、Bi、Sb、Mo、Mn、O、N、C、Zn、In、希土類元素から選ばれた少なくとも1種）との合金からなる触媒材料を付着した導電性触媒粒子。この導電性触媒粒子は、貴金属材料と前記添加材料、あるいは、MIとMIIを、物理蒸着法により導電性粉体の表面に同時に付着させて製造する。

この導電性触媒粒子は、シンタリングが発生せず、ガス拡散性触媒電極及びこれを用いた電気デバイスに使用される。

明細書

導電性触媒粒子及びその製造方法、ガス拡散性触媒電極及び電気化学デバイス

5

技術分野

本発明は、導電性触媒粒子及びその製造方法、ガス拡散性触媒電極及び電気化学デバイスに関するものである。

10 背景技術

従来、ガス拡散性触媒電極は、導電性粉体としてのカーボンに触媒材料としての白金が担持されている触媒粒子を、撥水性樹脂としての例えばフッ素樹脂及びイオン伝導体と共にシート状に成形する（特開平5-36418）か、或いはカーボンシート上に塗布する工程を経て製造される。

15

この電極を、固体高分子型燃料電池等の燃料電池を構成する水素分解用電極として用いた場合、白金等の触媒材料によって燃料がイオン化され、生じた電子は導電性カーボンを伝って流れ、また水素をイオン化することで生じるプロトン（ H^+ ）はイオン伝導体を介してイオン伝導膜に流れる。ここで、ガスを通す間隙、電気を通すカーボン、イオンを通すイオン伝導体及び燃料や酸化剤をイオン化するための白金等の触媒材料が必要になる。

20

通常、導電性粉体としてのカーボン粉体の表面に白金（触媒材料）を付着させる方法としては、まず白金をイオン化して液状として、この白金を含有する溶液にカーボンを浸漬することでカーボン粉体に白金を付着させ、次いで還元及び熱処理を行うことで、カーボン粉体の表面上に

25

微粒子白金として付着させる方法がある（特許第 2 8 7 9 6 4 9 号）。

しかしながら、上述したような従来の方法は、カーボン粉体上に白金を担持させるために還元及び熱処理を行うことが必要であり、例えばこの熱処理における温度が低い場合、白金の結晶性が悪くなり、良好な触媒特性を得ることができないという問題点を抱えている。

また、上述したような白金等の触媒材料によって燃料がイオン化され、生じた電子は導電性カーボンを伝って流れ、また水素をイオン化することで生じるプロトン (H^+) はイオン伝導体を介してイオン伝導膜に流れる。従って、カーボン粉体とイオン伝導体は接する必要があるため、通常、カーボン粉体に白金を担持した後、イオン伝導体を塗布する。しかしながら、白金はガスと接した部分のみにおいて機能するため、イオン伝導体によってガスとの接触部が無くなった白金は機能しない。

これに代わり、カーボン粉体にイオン伝導体を塗布した後、白金を担持させる方法がある。しかしながら、白金の結晶性を良好にするために熱処理を行わなければならないが、イオン伝導体は一般的に耐熱性が低いため、白金の結晶性を良好にする熱処理温度まで加熱すると、イオン伝導体が劣化してしまう。

第 2 4 A 図は、従来の製造方法で導電性粉体 1 としてのカーボン粉体に白金 2 7 を担持させて得られる導電性触媒粒子を示す概略断面図であって、また第 2 4 B 図は、カーボン粉体にイオン伝導体 1 1 を付着させた後、更にその上に白金 2 7 を担持させて得られる導電性触媒粒子を示す概略断面図である。

第 2 4 A 図より明らかなように、液相から得られる白金を担持した導電性触媒粒子は、白金 2 7 がカーボン粉体の表面上において球状で存在するため、白金 2 7 がカーボン粉体の表面上から離れ易く、また製造工程において白金量を多く必要とする。更には、白金 2 7 が球状で存在す

るため、白金 27 の表面のみが触媒材料として機能して、内部は機能せず、白金量に対して触媒能の効率は低い。また、図示省略したが、カーボン粉体の表面上に存在する細孔にも白金 27 が入り込んでしまう。このため、有効に機能しない白金 27 も存在し、白金量に対して、触媒能の効率は低い。

また第 24 B 図に示すように、カーボン粉体にイオン伝導体 11 を塗布した後、白金 27 を担持させる場合、上述したように白金 27 の結晶性を良好にするための熱処理が必要となるが、イオン伝導体 11 は一般的に耐熱性が低く、白金 27 の結晶性を良好にする熱処理温度まで加熱すると、イオン伝導体 11 が劣化してしまう。

本発明者らは、上述したような問題点を解決すべく鋭意検討した結果、より少ない触媒量で良好な触媒作用を有するガス拡散性触媒電極を、特願 2000-293517 号において提案した。

即ち、特願 2000-293517 号（以下、先願発明と称する。）に係る発明によれば、第 25 図に示すようなスパッタ法等の物理蒸着法を用いて、カーボン粉体（導電性粉体）1 の表面に、白金（触媒材料）を付着させることにより、第 25 図に示すような、カーボン粉体の表面に、白金 27 が付着した導電性触媒粒子を得ることができる。

即ち、第 26 A 図に示すように、物理蒸着法を用いれば、これにより得られる導電性触媒粒子は、白金 27 がカーボン粉体の表面にのみ付着している。従って、より少ない量で良好な触媒作用を得ることができ、また白金 27 とガスとの接触面積が十分に確保されるので、反応に寄与する白金 27 の比表面積が大きくなり、触媒能も向上する。

また、第 26 B 図に示すように、カーボン粉体の表面に、イオン伝導体 11 を付着させ、更にこのイオン伝導体 11 の表面に、物理蒸着法により白金 27 を付着させても、物理蒸着法によって白金 27 を付着させ

るので、従来のように白金の結晶性を良好にするための熱処理を行う必要がなくなり、イオン伝導体 11 の性能を損なうことなく、白金 27 を付着させることができる。

しかしながら、本発明者らは、先願発明は上記した優れた特長をもち
5 つつも、改善すべき点があることを見出した。

導電性粉体の表面に、例えばスパッタ法等の物理蒸着法によって触媒材料を付着させる際、純度の高い触媒材料をターゲットとして用いる場合は、上述したような従来技術による化学的な付着方法と比較して、非常に純度の高い触媒材料を付着することができる。しかしながら、導電
10 性粉体の表面に付着した触媒材料の純度が高い場合、燃料電池としての使用中に、初期の触媒活性は高いが、時間の経過と共に温度上昇により触媒粒子間でシンタリングが生じ易くなり、このシンタリングによって活性が低下するという問題点があった。そして、触媒材料の純度が高い導電性触媒粒子を含有するガス拡散性触媒電極を例えば燃料電池に用い
15 た場合、このシンタリングによって出力が低下するという問題点も抱えていた。

また、触媒材料は、その結晶粒の粒径が小さいほど、触媒活性は高くなる。物理蒸着法における触媒材料の初期粒径は、導電性粉体への付着時に決定されるが、触媒材料の純度が高い場合、結晶粒径が大きくなり
20 るという問題点を抱えていた。このため、触媒材料の純度が高く、かつ高い触媒活性を得るためには、触媒材料の結晶粒径の微細化を検討する必要があった。

本発明は、上述した先願発明の特長を生かしつつ、その不十分な点を改善するためになされたものであって、その目的は、シンタリングが発生せず、かつ触媒特性に優れた導電性触媒粒子及びその製造方法、ガス
25 拡散性触媒電極及びその製造方法、並びに電気化学デバイスを提供する

ことにある。

発明の開示

本発明者らは、上述したような問題点を解決すべく鋭意検討した結果
5、触媒材料のシンタリングを防止するためには、触媒材料の結晶格子の
内部自己拡散を防止する必要がある、この内部自己拡散を防止するため
には、本来、貴金属材料とは加熱によっても合金を作らないような非固
溶系の物質を、貴金属材料の結晶格子中へ強制的に導入し、これを触媒
10材料の結晶粒の微細化についても、非固溶系の物質を貴金属材料の結晶
格子中へ強制的に導入することによって、付着時の触媒材料の粒径の成
長が抑制され、結果的に触媒活性が良好になることを見出し、本発明に
到達した。

即ち、本発明は、導電性粉体の表面に、貴金属材料と、前記貴金属材
15料に対して熱的に非固溶系の添加材料との合金からなる触媒材料が付着
している、導電性触媒粒子に係るものであり（以下、本発明の第1の導
電性触媒粒子と称する。）、また、この導電性触媒粒子を製造するため
の、貴金属材料と、前記貴金属材料に対して熱的に非固溶系の添加材料
とを物理蒸着法によって導電性粉体の表面に同時に付着させ、これによ
20って前記貴金属材料と前記添加材料との合金からなる触媒材料が付着し
てなる導電性触媒粒子を得る、導電性触媒粒子の製造方法に係るもので
ある（以下、本発明の第1の導電性触媒粒子の製造方法と称する。）。

また、導電性粉体の表面に、貴金属材料と、前記貴金属材料に対して
熱的に非固溶系の添加材料との合金からなる触媒材料が付着している導
25電性触媒粒子を含有する、ガス拡散性触媒電極に係るものである（以下
、本発明の第1のガス拡散性触媒電極と称する。）。

本発明の第1の発明によれば、前記貴金属材料と、前記貴金属材料に対して熱的に非固溶系の前記添加材料とを前記物理蒸着法によって前記導電性粉体の表面に同時に付着させるので、本来ならば、前記貴金属材料とは加熱によっても合金を作らないような非固溶系の前記添加材料を、前記貴金属材料の結晶格子中へ強制的に導入することができ、前記導電性粉体の表面に、前記貴金属材料と前記添加材料との合金からなる前記触媒材料が付着してなる導電性触媒粒子を得ることができる。この導電性触媒粒子は、前記触媒材料中に前記添加材料を含有しているので、前記触媒材料中の前記貴金属材料の結晶格子の内部自己拡散が防止され、既述した如きシンタリングが発生し難い。なお、従来技術による化学的な付着方法では、非固溶系の前記添加材料は、前記貴金属材料中には導入することはできず、前記合金を得ることはできない。

また、前記貴金属材料と、前記貴金属材料に対して熱的に非固溶系の前記添加材料とを前記物理蒸着法によって前記導電性粉体の表面に同時に付着させるので、付着時の前記貴金属材料の粒径の成長が抑制され、優れた触媒活性を有する。

さらに、前記導電性粉体の表面に、前記物理蒸着法によって、前記触媒材料を付着させるので、低温で、結晶性の良好な触媒材料を前記導電性粉体の表面に付着することができ、得られる本発明の第1の導電性触媒粒子は、より少ない量の触媒材料で良好な触媒作用を得ることができ、また前記触媒材料とガスとの接触面積が十分に確保されるので、反応に寄与する前記触媒材料の比表面積が大きくなり、触媒能も向上する。

また、本発明は、導電性粉体の表面に、MI（但し、MIはPt、Ir、Pd、Rh、Au、Ru等の貴金属元素から選ばれた少なくとも1種である。）と、MII（但し、MIIはFe、Co、Ni、Cr、Al、Cu、Hf、Zr、Ti、V、Nb、Ta、W、Ga、Sn、Ge、S

i、Re、Os、Pb、Bi、Sb、Mo、Mn、O、N、F、C、Zn、In及び希土類元素から選ばれた少なくとも1種である。)との合金からなる触媒材料が付着している、導電性触媒粒子に係るものであり(以下、本発明の第2の導電性触媒粒子と称する。)、また、前記MIと、前記MIIとを物理蒸着法によって導電性粉体の表面に同時に付着させ、これによって前記MIと前記MIIとの合金からなる触媒材料が付着してなる、導電性触媒粒子を得る、導電性触媒粒子の製造方法に係るものである(以下、本発明の第2の導電性触媒粒子の製造方法と称する。))。

10 また、導電性粉体の表面に、前記MIと、前記MIIとの合金からなる触媒材料が付着している導電性触媒粒子を含有する、ガス拡散性触媒電極に係るものである(以下、本発明の第2のガス拡散性触媒電極と称する。))。

15 本発明の第2の発明によれば、前記MIと、前記MIIとを前記物理蒸着法によって前記導電性粉体の表面に同時に付着させるので、前記MIの結晶格子中へ前記MIIを強制的に導入することができ、前記導電性粉体の表面に、前記MIと前記MIIとの合金からなる前記触媒材料が付着してなる導電性触媒粒子を得ることができる。この導電性触媒粒子は、前記触媒材料中に前記MIIを含有しているので、前記触媒材料中の前記MIの転移の動きが阻害され、結晶格子の内部自己拡散が防止され、既述した如きシンタリングの発生を防止することができる。

20 また、前記導電性粉体の表面に、前記物理蒸着法によって、前記触媒材料を付着させるので、低温で、結晶性の良好な触媒材料を前記導電性粉体の表面に付着することができ、得られる本発明の第2の導電性触媒粒子は、より少ない量の前記触媒材料で良好な触媒作用を得ることができ、また前記触媒材料とガスとの接触面積が十分に確保されるので、反

応に寄与する前記触媒材料の比表面積が大きくなり、触媒能も向上する。

また、本発明は、少なくとも2つの電極と、これらの電極の間に挟持されたイオン伝導体とからなり、上述した本発明の第1のガス拡散性電極又は第2のガス拡散性電極が、前記電極のうちの少なくとも1つを構成している、電気化学デバイスに係るものである。

本発明の電気化学デバイスによれば、上記した本発明の第1又は第2のガス拡散性触媒電極が、前記電極のうちの少なくとも1つを構成しているので、シンタリングの発生を防止することができ、良好な出力特性が得られ、この出力特性を長時間にわたり維持することができる。

図面の簡単な説明

第1A図乃至第1B図は、本発明に基づく導電性触媒粒子の製造方法に使用可能な装置の概略断面図である。

第2A図乃至第2C図は、同、導電性触媒粒子を示す概略断面図である。

第3A図乃至第3B図は、本発明に基づく導電性触媒粒子の製造方法に使用可能な装置の概略断面図である。

第4A図乃至第4C図は、同、導電性触媒粒子を示す概略断面図である。

第5図は、同、導電性触媒粒子の製造方法に使用可能な装置における、容器の一部拡大概略図である。

第6図は、同、装置の一部拡大概略断面図である。

第7図は、同、装置に用いる振動装置の概略断面図である。

第8図は、同、他の振動装置の概略断面図である。

第9図は、同、更に他の振動装置の概略断面図である。

第10図は、本発明に基づくガス拡散性触媒電極を用いた燃料電池の概略構成図である。

第11図は、同、ガス拡散性触媒電極を用いた水素製造装置の概略構成図である。

5 第12A図乃至第12B図は、本発明の実施の形態に使用可能なフラーレン誘導体の一例であるポリ水酸化フラーレンの構造図である。

第13A図乃至第13B図は、同、フラーレン誘導体の例を示す模式図である。

第14図は、本発明に基づく実施例による、B添加量と200時間運転後出力の関係を示す図である。

第15図は、同、 SiO_2 添加量と200時間運転後出力の関係を示す図である。

第16図は、同、 Ga_2O_3 添加量と200時間運転後出力の関係を示す図である。

15 第17図は、同、 V_2O_5 添加量と200時間運転後出力の関係を示す図である。

第18図は、同、 WO_3 添加量と200時間運転後出力の関係を示す図である。

第19図は、本発明に基づく実施例による、MIIの添加量と200時間運転後出力の関係を示す図である。

第20図は、同、MII'の添加量と200時間運転後出力の関係を示す図である。

第21図は、同、MII''の添加量と200時間運転後出力の関係を示す図である。

25 第22図は、同、MII'とMII''の混合物からなるMIIの添加量と200時間運転後出力の関係を示す図である。

第23図は、同、MII' と MII'' の混合物からなる MII の添加量と 200 時間運転後出力の関係を示す図である。

第24A図乃至第24B図は、従来の製造方法でカーボン粉体に白金を担持させて得られる導電性触媒粒子を示す概略断面図である。

5 第25図は、先願発明（特願2000-293517号）による導電性触媒粒子の製造装置の概略断面図である。

第26A図乃至第26B図は、同、導電性触媒粒子の概略断面図である。

10 発明を実施するための最良の形態

以下、実施の形態に基づいて本発明を更に具体的に説明する。

本発明に基づく第1の製造方法において、前記物理蒸着法として、前記貴金属材料及び前記添加材料からなるターゲットを用いるスパッタ法を適用することが望ましい。前記スパッタ法は、容易に生産することが
15 可能で、生産性が高く、また成膜性も良好である。

また、前記スパッタ法のほかに、前記物理蒸着法としてパルスレーザーデポジション法を適用してもよい。前記パルスレーザーデポジション法は、成膜における制御が容易であり、成膜性も良好である。

上述した従来技術による化学的な付着方法では、非固溶系の前記添加材料は、前記貴金属材料中には導入することはできず、前記合金からなる前記触媒材料を得ることはできない。これに対し、本発明に基づく第1の製造方法は、前記貴金属材料と、前記貴金属材料に対して熱的に非固溶系の前記添加材料とを前記スパッタ法等の前記物理蒸着法によって前記導電性粉体の表面に同時に付着させるので、本来ならば、前記貴金属材料とは加熱によっても合金を作らないような非固溶系の前記添加材料を、前記貴金属材料の結晶格子中へ強制的に導入することができる。
20
25

これによって、前記導電性粉体の表面に、前記貴金属材料と前記添加材料との合金からなる前記触媒材料が付着してなる導電性触媒粒子を得ることができ、この導電性触媒粒子を含有する本発明に基づく第1のガス拡散性触媒電極は、前記添加材料により前記貴金属材料の結晶格子の内部自己拡散が防止されるので、シンタリングがより一層発生し難い。

また、本発明に基づく第1の導電性触媒粒子は、前記貴金属材料と、前記貴金属材料に対して熱的に非固溶系の前記添加材料とを前記スパッタ法等の前記物理蒸着法によって前記導電性粉体の表面に同時に付着させるので、付着時の前記貴金属材料の粒径の成長がより抑制され、より一層優れた触媒活性を有する。

さらに、前記スパッタ法又はパルスレーザーデポジション法によって、前記触媒材料を付着させるので、低温で、結晶性の良好な触媒材料を前記導電性粉体の表面に付着することができ、得られる本発明に基づく第1の導電性触媒粒子は、より少ない量の前記触媒材料で良好な触媒作用を得ることができ、また前記触媒材料とガスとの接触面積が十分に確保されるので、反応に寄与する前記触媒材料の比表面積が大きくなり、触媒能も向上することができる。

ここで、特表平11-510311において、カーボンシート上に貴金属をスパッタ成膜する例が記載されているが、本発明に基づく第1の製造方法は、導電性を有する粉体の表面に前記触媒材料を付着させるので、前記特表平11-510311に比べ、反応に寄与する前記触媒材料の比表面積をより大きくすることができ、触媒能の向上を図ることができる。

前記貴金属材料に対する前記非固溶系の添加材料の添加量は、シンタリングをより効果的に防止するために2~70mol%又はat%であることが好ましい。2mol%又はat%未満の場合、前記添加材料の

添加量が少なすぎるためにシンタリング防止の効果が低下することがあり、70mol%又はat%を超えると、前記添加材料の添加量が多すぎるために触媒活性が不良となることがある。

前記非固溶系の添加材料としてセラミックスを用いることが好ましく、
5、具体的には、B（ホウ素）、SiO、SiO₂等のシリコン酸化物、Ga₂O₃等の酸化ガリウム、V₂O₅等の酸化バナジウム及びWO₃等の酸化タングステンのうちの少なくとも1種を用いることが好ましい。

前記貴金属材料と、前記貴金属材料に対して熱的に非固溶系の前記添加材料とを前記導電性粉体の表面に、前記スパッタ法等の前記物理蒸着
10法により付着させる際に、前記導電性粉体を振動させることが好ましく、また、前記導電性粉体と、振動増幅手段とを振動面上に配置し、これらを振動させながら、前記導電性粉体の表面に、前記貴金属材料と、前記添加材料とを前記物理蒸着法により付着させることがより好ましい。
これにより、前記導電性粉体は、より振動されて十分に混合され、前記
15振動面上の一箇所に留まることがなくなる。従って、前記導電性粉体は、粉体層の表面のみならず、内部のものも表面へ出て、前記貴金属材料と前記添加材料との合金からなる前記触媒材料を全ての前記導電性粉体に対してより一層均一に付着させることができる。

第1A図乃至第1B図は、本発明に基づく第1の導電性触媒粒子の製造装置の一例の概略断面図である。
20

第1A図に示すように、導電性粉体1の表面に、前記物理蒸着法としての、例えば、貴金属材料2及び添加材料3からなるターゲット4を用いる前記スパッタ法によって、前記触媒材料を付着させる際、前記振動増幅手段として表面が平滑なボール5を用い、導電性粉体1とボール5
25とを混合させて同一容器6内の振動面7上に配置し、例えば電磁コイル式又は超音波ホーンからなる振動子8によって、前記振動をかけること

が好ましい。このように構成された振動装置 9 を用いることにより、導電性粉体 1 は、ボール 5 とぶつかり合って混ざり合い、流動し、振動面 7 上の一箇所に留まることがなくなる。そして、前記スパッタ法により、容器 6 内では導電性粉体 1 の粉体層の表面のみならず、内部のものも表面へ出ることになり、導電性粉体 1 の全体に対して、より均一に前記触媒材料を付着させることができる。

この場合、ボール 5 は、直径 1 ～ 15 mm のセラミックス又は金属製のボールであることが好ましい。

また、第 1 B 図に示すように、ターゲット 4 は、貴金属材料 2 に対して B (ホウ素)、 SiO 、 SiO_2 等のシリコン酸化物、 Ga_2O_3 等の酸化ガリウム、 V_2O_5 等の酸化バナジウム、 WO_3 等の酸化タングステン等の添加材料 3 が導入された構造を有することが好ましく、このようなターゲット 4 を用いる前記スパッタ法等の前記物理蒸着法によって、貴金属材料 2 の結晶格子中に添加材料 3 を強制的に導入することが可能である。

本発明に基づく第 1 の導電性触媒粒子は、第 2 A 図に示すように、前記貴金属材料と前記添加材料との合金からなる触媒材料 10 が導電性粉体 1 の表面に付着している。この導電性触媒粒子を含有する本発明に基づく第 1 のガス拡散性触媒電極は、前記添加材料によって前記貴金属材料の結晶格子中の内部自己拡散が効果的に防止され、シンタリングの発生をより一層防止することができる。

また、前記添加材料が、前記導電性粉体の表面への付着時における、前記貴金属材料の粒径の成長を抑制することができるので、本発明に基づく第 1 の導電性触媒粒子は優れた触媒活性を有する。

さらに、より少ない量の触媒材料 10 で良好な触媒作用を得ることができ、また触媒材料 10 とガスとの接触面積が十分に確保されるので、

反応に寄与する触媒材料 10 の比表面積が大きくなり、触媒能も向上する。

また、第 2 B 図に示すように、前記貴金属材料と前記添加材料との合金からなる触媒材料 10 が導電性粉体 1 の表面に不均一に付着していてもよく、この場合でも、第 2 A 図の構造を有する本発明に基づく第 1 の導電性触媒粒子と同様の優れた特性を有する。

さらに、第 2 C 図に示すように、導電性粉体 1 の表面にイオン伝導体 11 を付着させ、更にこのイオン伝導体 11 の表面に、前記物理蒸着法により前記貴金属材料と前記添加材料との合金からなる触媒材料 10 を付着させることができるので、従来のように触媒の結晶性を良好にするための熱処理を行う必要がなくなり、イオン伝導体 11 の性能を損なうことなく、触媒材料 10 を付着させることができる。

第 2 A 図乃至第 2 C 図のいずれの本発明に基づく第 1 の導電性触媒粒子も、触媒能と導電性を共に発揮する上で、導電性粉体 1 に対して触媒材料 10 を 10 ～ 1000 重量%の割合で付着させることが好ましく、前記貴金属材料としては Pt、Ir、Rh 等が挙げられる。

一方、本発明に基づく第 2 の製造方法において、前記物理蒸着法として、前記 MI 及び前記 MII からなるターゲットを用いるスパッタ法を適用することが望ましい。前記スパッタ法は、容易に生産することが可能で、生産性が高く、また成膜性も良好である。

また、前記スパッタ法のほかに、前記物理蒸着法としてパルスレーザーデポジション法を適用してもよい。前記パルスレーザーデポジション法は、成膜における制御が容易であり、成膜性も良好である。

上述した従来技術による化学的な付着方法では、通常、前記 MII を、前記 MI 中に対して加熱による拡散により導入しており、このような加熱の際に、シンタリングにより粒径が増大してしまう。これに対し、本

発明に基づく第2の製造方法は、前記MIと、前記MIIとを前記スパッタ法等の前記物理蒸着法によって前記導電性粉体の表面に同時に付着させるので、前記MIIを、前記MIの結晶格子中へ加熱せずに強制的に導入することができる。これによって、前記導電性粉体の表面に、前記MIと前記MIIとの合金からなる前記触媒材料が付着してなる導電性触媒粒子を得ることができ、この導電性触媒粒子を含有する本発明に基づく第2のガス拡散性触媒電極は、前記MIIにより前記MIの結晶格子の内部自己拡散が防止されるので、シンタリングがより一層発生し難い。

さらに、前記スパッタ法又はパルスレーザーデポジション法によって、前記触媒材料を付着させるので、低温で、結晶性の良好な触媒材料を前記導電性粉体の表面に付着することができ、得られる本発明に基づく第2の導電性触媒粒子は、より少ない量の前記触媒材料で良好な触媒作用を得ることができ、また前記触媒材料とガスとの接触面積が十分に確保されるので、反応に寄与する前記触媒材料の比表面積が大きくなり、触媒能も向上することができる。

ここで、特表平11-510311において、カーボンシート上に貴金属をスパッタ成膜する例が記載されているが、本発明に基づく第2の製造方法は、導電性を有する粉体の表面に前記触媒材料を付着させるので、前記特表平11-510311に比べ、反応に寄与する前記触媒材料の比表面積をより大きくすることができ、触媒能の向上を図ることができる。

前記触媒材料を、MI-MII'-MII"合金（但し、MIはPt、Ir、Pd、Rh、Au、Ru等の貴金属元素から選ばれた少なくとも1種である。MII'はFe、Co、Ni、Cr、Al、Sn、Cu、Mo、W、O、N、F及びCから選ばれた少なくとも1種である。MII"はHf、Zr、Ti、V、Nb、Ta、Ga、Ge、Si、Re、Os、P

b、Bi、Sb、Mn及び希土類元素から選ばれた少なくとも1種である。)とし、またその組成をMI₁-MII'₁-MII''₁とする場合、シンタリングをより効果的に防止し、かつより優れた触媒能を有するために、 $a+b+c=100\text{at}\%$ 、 $0.5\text{at}\% \leq b+c \leq 60\text{at}\%$ 、 $b \leq 60\text{at}\%$ 、 $c \leq 20\text{at}\%$ とすることがより好ましい。

前記b+cの値が0.5at%未満の場合、前記MII'及び前記MII''の添加量が少なすぎるためにシンタリング防止効果が低減することがあり、また60at%を超える場合、前記MII'及び前記MII''の添加量が多すぎるために触媒作用が低下し易く、この導電性触媒粒子を含有する本発明に基づく第2のガス拡散性触媒電極を例えば燃料電池に使用したとき、出力が低下することがある。

また、前記MIIとしての前記MII' (Fe、Co、Ni、Cr、Al、Sn、Mo、Cu、W、O、N、F及びCから選ばれた少なくとも1種)の添加量は60at%以下であることが望ましく、この範囲内では、より良好な触媒作用が得られると共に、より効果的なシンタリング防止効果が得られる。また、触媒活性をより向上することも可能である。60at%を超える場合、前記MII'の添加量が多すぎるために触媒作用が低下しやすく、出力が低下することがある。

さらに、前記MIIとしての前記MII'' (Hf、Zr、Ti、V、Nb、Ta、B、Ga、Si、Re、Os、Pb、Bi、Sb、Mn及び希土類元素から選ばれた少なくとも1種)の添加量は、より良好な触媒作用及びより効果的なシンタリング防止効果を得るために20at%以下であることが望ましい。20at%を超えた場合には、添加量が多すぎるために触媒活性が不良となり易く、出力が低下することがある。

前記MIと、前記MIIとを前記導電性粉体の表面に、前記スパッタ法等の前記物理蒸着法により付着させる際に、前記導電性粉体を振動させ

ることが好ましく、また、前記導電性粉体と、振動増幅手段とを振動面上に配置し、これらを振動させながら、前記導電性粉体の表面に、前記MIと、前記MIIとを前記物理蒸着法により付着させることがより好ましい。これにより、前記導電性粉体は、より振動されて十分に混合され、前記振動面上の一箇所に留まることがなくなる。従って、前記導電性粉体は、粉体層の表面のみならず、内部のものも表面へ出て、前記MIと前記MIIとの合金からなる前記触媒材料を全ての前記導電性粉体に対してより一層均一に付着させることができる。

第3A図乃至第3B図は、本発明に基づく第2の導電性触媒粒子の製造装置の一例の概略断面図である。

第3A図に示すように、導電性粉体1の表面に、前記物理蒸着法としての、例えばMI12及びMII13からなるターゲット4を用いる前記スパッタ法によって、前記触媒材料を付着させる際、前記振動増幅手段として表面が平滑なボール5を用い、導電性粉体1とボール5とを混合させて同一容器6内の振動面7上に配置し、例えば電磁コイル式又は超音波ホーンからなる振動子8によって、前記振動をかけることが好ましい。このように構成された振動装置9を用いることにより、導電性粉体1は、ボール5とぶつかり合って混ざり合い、流動し、振動面7上の一箇所に留まることがなくなる。そして、前記スパッタ法により、容器6内では導電性粉体1の粉体層の表面のみならず、内部のものも表面へ出ることになり、導電性粉体1の全体に対して、より均一に前記触媒材料を付着させることができる。

この場合、ボール5は、直径1～10mmのセラミックス又は金属製のボールであることが好ましい。

また、第3B図に示すように、ターゲット4は、MI12に対してMI13が導入された構造を有することが好ましく、このようなターゲット

ト 4 を用いる前記スパッタ法等の前記物理蒸着法によってのみ、MI 1 2 の結晶格子中に加熱せずにMII 1 3 を強制的に導入することが可能である。

本発明に基づく第 2 の導電性触媒粒子は、第 4 A 図に示すように、前
5 記MIと前記MIIとの合金からなる触媒材料 1 4 が導電性粉体 1 の表面にのみ付着している。この導電性触媒粒子を含有する本発明に基づく第 2 のガス拡散性触媒電極は、前記MIIによって前記MIの結晶格子中の内部自己拡散が効果的に防止され、シンタリングの発生をより一層防止することができる。

10 また、より少ない量の触媒材料 1 4 で良好な触媒作用を得ることができ、また触媒材料 1 4 とガスとの接触面積が十分に確保されるので、反応に寄与する触媒材料 1 4 の比表面積が大きくなり、触媒能も向上する。

また、第 4 B 図に示すように、前記MIと前記MIIとの合金からなる
15 触媒材料 1 4 が導電性粉体 1 の表面に不均一に付着していてもよく、この場合でも、第 4 A 図の構造を有する本発明に基づく第 2 の導電性触媒粒子と同様の優れた特性を有する。

さらに、第 4 C 図に示すように、導電性粉体 1 の表面にイオン伝導体 1 1 を付着させ、更にこのイオン伝導体 1 1 の表面に、前記物理蒸着法
20 により前記MIと前記MIIとの合金からなる触媒材料 1 4 を付着させることができるので、従来のように触媒の結晶性を良好にするための熱処理を行う必要がなくなり、イオン伝導体 1 1 の性能を損なうことなく、触媒材料 1 4 を付着させることができる。

第 4 A 図乃至第 4 C 図のいずれの本発明に基づく第 2 の導電性触媒粒
25 子も、触媒能と導電性を共に発揮する上で、導電性粉体 1 に対して触媒材料 1 4 を 1 0 ～ 1 0 0 0 重量%の割合で付着させることが好ましい。

第5図は、本発明に基づく第1又は第2の導電性触媒粒子の製造方法による、導電性粉体1及び前記振動増幅手段としてのボール5を配置した容器6の概略図である。

第5図に示すように、導電性粉体1の分布領域の面積 S に対する、ボール5の総面積 A の比率を30～80%とすることが好ましい。この比率が小さすぎると、導電性粉体1の混合が不十分となり、また大きすぎると、導電性粉体1の割合が小さくなって前記スパッタによる前記触媒材料の付着効率が悪くなり、前記触媒材料の付着した触媒粒子の生産効率が不十分となる。

第6図に、導電性粉体1及び前記振動増幅手段としてのボール5を配置した容器6の一部拡大概略断面図を示すように、導電性粉体1がなす層厚 t に対し、前記振動増幅手段としてのボール5の直径 R を10～70%とすることが好ましい。この直径がその範囲外であると、上記の面積比率の場合と同様の理由で不利となる。

また、振動子8によって導電性粉体1及び前記振動増幅手段としてのボール5に与える前記振動の周波数は、導電性粉体1を十二分に混合するには、5～200Hzであることが好ましく、また、前記振動の振幅も同様の理由から振幅は0.5～20mmであることが好ましい（以下、その他の実施の形態の場合も同様）。

上述したような、好ましいとする各条件範囲内の環境下、前記導電性粉体の表面に、例えば前記スパッタ法によって前記触媒材料を付着させれば、前記導電性粉体は、より一層の良好な振動をすることができるので、前記導電性粉体の表面に、前記触媒材料をより一層均一に付着することが可能である。上記した各範囲から外れた場合、即ち、前記ボールの直径が1mm未満の場合又は15mmを超える場合、前記振動の周波数が5Hz未満の場合又は200Hzを超える場合、或いは、前記振幅

が±0.5 mm未満の場合等には、前記導電性粉体は良好な振動をすることができず、流動せずに前記容器の底部に滞留したままの前記導電性粉体が生じ、均一な成膜ができなくなることがある。また、前記振幅が20 mmを超えた場合、前記導電性粉体の飛び出すおそれがあり、収量が減少することがある。

本発明に基づく第1又は第2の製造方法は、前記ボールに代えて、前記振動増幅手段として、略平面状であり、かつ略渦巻状、略同心円状又は略折返し状のパターンをなすように形成された部品を用い、前記部品を容器に少なくとも一部が非固定状態となるように（即ち、それ自体が三次元的に自由に振動するように：以下、同様）設置し、この部品上に、前記導電性粉体を配置し、前記振動をかけてもよい。

第7図は、前記振動増幅手段として、略平面状であり、かつ略渦巻状のパターンをなすように形成された部品15を用いた、本発明に基づく第1又は第2の製造方法に使用可能な振動装置の概略図である。

第8図は、前記振動増幅手段として、略平面状であり、かつ略同心円状のパターンをなすように形成された（即ち、径方向に連結された）部品16を用いた、本発明に基づく第1又は第2の製造方法に使用可能な振動装置の概略断面図である。

第9図は、前記振動増幅手段として、略平面状であり、かつ略折返し状のパターンをなすように形成された部品17を用いた、本発明に基づく第1又は第2の製造方法に使用可能な振動装置の概略断面図である。

第7図～第9図に示されるいずれの場合も、前記部品15、16又は17を容器6の少なくとも一部に非固定状態となるように設置し、この部品15、16又は17上に、導電性粉体1を配置し、前記振動をかけると、部品15、16又は17の形状は保持されたまま振動するため、導電性粉体1は、より一層振動され、より良好に流動することができる

。このとき、前記スパッタ法等の前記物理蒸着法により、導電性粉体 1 の表面に、前記触媒材料を付着すれば、容器 6 内の導電性粉体 1 は、その表面のみならず内部のものも含めて全体にわたって、均一に前記触媒材料を付着することができる。

- 5 こうした効果を得る上で、略渦巻状、略同心円状又は略折返し状のパターンに形成された前記部品は直径 1 ～ 10 mm の金属製ワイヤーであり、略渦巻状、略同心円状又は略折返し状のパターンに形成された前記部品の外径が前記容器の内径より約 5 mm 小さく、またパターンのピッチが 5 ～ 15 mm であることが好ましい。これらの値を外れた条件の場合、前記導電性粉体の混合が不十分となり易く、また前記触媒材料の付着効率が低下し易い。

- 15 また、上記したボールを用いた場合と同様の理由から、前記導電性粉体がなす層厚に対し、前記振動増幅手段としての、略平面状でありかつ略渦巻状、略同心円状又は略折返し状のパターンをなすように形成された前記部品の厚みが 10 ～ 70 % であることが好ましい。

導電性粉体 1 の電気抵抗は $10^{-3} \Omega \cdot m$ 以下であることが好ましく、カーボン、ITO (Indium tin oxide: インジウム酸化物にスズをドーブした導電性酸化物) 及び SnO_2 のうちの少なくとも 1 種を用いることが好ましい。

- 20 導電性粉体 1 としてカーボンを用いるとき、このカーボンの比表面積を $300 m^2/g$ 以上とすることが好ましく、 $300 m^2/g$ 未満の場合、導電性触媒粒子としての特性が低下することがある。

- 25 また、本発明に基づく第 1 又は第 2 の導電性触媒粒子を用いて、本発明に基づく第 1 又は第 2 のガス拡散性触媒電極を作製した場合、ガス透過性が重要な性能となるが、導電性粉体 1 としてカーボンを用いるとき、このカーボンの吸油量を $200 ml/100 g$ 以上とすることで、良

好なガス透過性を得ることができる。

本発明に基づく第 1 又は第 2 の導電性触媒粒子は、それ自体でもプレス加工等により触媒層を形成できるが、樹脂によって結着して成膜すると、前記導電性触媒粉体を多孔性のガス拡散性集電体上に十分な強度で保持できるので、本発明に基づく第 1 又は第 2 のガス拡散性触媒電極の製造上、より好ましい。

本発明に基づく第 1 又は第 2 のガス拡散性触媒電極は、上述したように、実質的に、本発明に基づく第 1 又は第 2 の導電性触媒粒子のみからなるか、或いは本発明に基づく第 1 又は第 2 の導電性触媒粒子の他に、この粒子を結着するための樹脂等の他成分を含有していてもよい。後者の場合、前記他成分としては、結着性及び排水性の点で撥水性樹脂（例えばフッ素系）を、ガス透過性の点で造孔剤（例えば CaCO_3 ）を、及びプロトン等の移動性の点でイオン伝導体等を用いるのがよい。さらに、本発明に基づく第 1 又は第 2 の導電性触媒粒子を多孔性のガス拡散性集電体（例えばカーボンシート）上に保持させることが好ましい。

本発明に基づく第 1 又は第 2 のガス拡散性触媒電極は、燃料電池又は水素製造装置として構成されている電気化学デバイスに適用することができる。

例えば、第 1 極と、第 2 極と、これらの両極間に挟持されたイオン伝導体とからなる基本的構造体において、前記第 1 極及び第 2 極のうち少なくとも前記第 1 極に本発明に基づく第 1 又は第 2 のガス拡散性触媒電極を適用することができる。

さらに具体的にいうと、第 1 極及び第 2 極のうちの少なくとも一方が、ガス電極である電気化学デバイスなどに対し、本発明に基づく第 1 又は第 2 のガス拡散性触媒電極を好ましく適用することが可能である。

第 10 図は、例えば、本発明に基づく第 1 のガス拡散性触媒電極を用

- いた具体例の燃料電池を示す。ここで、第10図中の触媒層18は、導電性粉体（例えばカーボン粉体）の表面に、前記貴金属材料（例えばPt）と前記添加材料（例えばB）との合金からなる前記触媒材料が付着している本発明に基づく第1の導電性触媒粒子の他、場合によっては、
- 5 イオン伝導体、撥水性樹脂（例えばフッ素系）及び造孔剤（ CaCO_3 ）との混合物からなる混合層であり、本発明に基づく第1のガス拡散性触媒電極は、触媒層18と、多孔性のガス拡散性集電体としての例えばカーボンシート19とからなる多孔性のガス拡散性触媒電極である。但し、狭義には、触媒層18のみをガス拡散性触媒電極と称してもよい。
- 10 また、本発明に基づく第1のガス拡散性触媒電極を用いた第1極と、第2極との間には、イオン伝導部20が挟着されている。

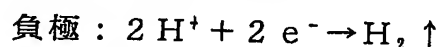
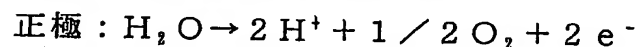
- この燃料電池は、互いに対向する、端子21付きの、本発明に基づく第1のガス拡散性触媒電極を用いた負極（燃料極又は水素極）22、及び端子23付きの、本発明に基づく第1のガス拡散性触媒電極（但し、
- 15 これは必ずしも正極に用いる必要はない。）を用いた正極（酸素極）24を有し、これらの両極間にイオン伝導部20が挟着されている。使用時には、負極22側では H_2 流路25中に水素が通される。燃料（ H_2 ）が流路25を通過する間に水素イオンを発生し、この水素イオンは負極22で発生した水素イオン及びイオン伝導部20で発生した水素イオン
- 20 と共に正極24側へ移動し、そこで O_2 流路26を通る酸素（空気）と反応し、これにより所望の起電力が取り出される。

- かかる燃料電池は、本発明に基づく第1のガス拡散性触媒電極が前記第1極及び第2極を構成しているので、シンタリングが発生し難く、良好な触媒作用を有しており、また前記触媒材料とガス（ H_2 ）との接触
- 25 面積が十分に確保されるので、反応に寄与する前記触媒材料の比表面積が大きくなり、触媒能も向上して、良好な出力特性が得られる。また、

負極 2 2 中で水素イオンが解離し、またイオン伝導部 2 0 で水素イオンが解離しつつ、負極 2 2 側から供給される水素イオンが正極 2 4 側へ移動するので、水素イオンの伝導率が高い特徴がある。

第 1 1 図には、上記第 1 極及び前記第 2 極に、例えば本発明に基づく
5 第 1 のガス拡散性触媒電極を用いた具体例の水素製造装置を示す。

ここで、各電極における反応を以下に示す。



必要な理論電圧は、1. 2 3 V 以上となる。

10 第 1 1 図中の触媒層 1 8' は、前記導電性粉体（例えばカーボン粉体）の表面に、前記貴金属材料（例えば Pt）と前記添加材料（例えば B）との合金からなる前記触媒材料が膜状に付着している本発明に基づく第 1 の導電性触媒粒子の他、場合によっては、イオン伝導体、撥水性樹脂（例えばフッ素系）及び造孔剤（CaCO₃ 等）との混合物からなる
15 混合層であり、本発明に基づく第 1 のガス拡散性触媒電極は、触媒層 1 8' と、多孔性のガス拡散性集電体としての例えばカーボンシート 1 9' とからなる多孔性のガス拡散性触媒電極である。また、本発明に基づく第 1 のガス拡散性触媒電極を用いた第 1 極と、第 2 極との間には、イオン伝導部 2 0' が挟着されている。

20 この水素製造装置は、使用時には、正極 2 4' 側では水蒸気又は水蒸気含有大気が供給され、この水蒸気又は水蒸気含有大気は正極 2 4' 側にて分解され、電子及びプロトン（水素イオン）を発生し、この発生した電子及びプロトンが負極 2 2' 側へ移動し、この負極 2 2' 側にて水素ガスへと転化し、これにより所望の水素ガスが生成される。

25 かかる水素製造装置は、本発明に基づく第 1 のガス拡散性触媒電極が前記第 1 極及び第 2 極のうち少なくとも前記第 1 極を構成しているので

、シンタリングが発生し難く、上記した負極 2 2' における水素の生成に必要なプロトン及び電子が電極内を円滑に移動することができる。

本発明に基づく第 1 又は第 2 のガス拡散性触媒電極中に、或いは前記電気化学デバイスを構成する前記第 1 極と、第 2 極との両極間に挟持された前記イオン伝導部に、使用可能な前記イオン伝導体としては、一般的ナフイオン（デュポン社製のパーフルオロスルホン酸樹脂）のほかにもフラレノール（ポリ水酸化フラーレン）等のフラーレン誘導体が挙げられる。

第 1 2 A 図乃至第 1 2 B 図に示す如く、フラーレン分子に複数の水酸基を付加した構造を持つフラレノール (Fullerenol) は、1992 年に Chiang らによって最初に合成例が報告された (Chiang, L. Y.; Swirczewski, J. W.; Hsu, C. S.; Chowdhury, S. K.; Cameron, S.; Creegan, K., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992, 1791)。

本出願人は、そうしたフラレノールを第 1 3 A 図に概略図示するように凝集体とし、近接し合ったフラレノール分子（図中、○はフラーレン分子を示す。）の水酸基同士に相互作用が生じるようにしたところ、この凝集体はマクロな集合体として高いプロトン伝導特性（換言すれば、フラレノール分子のフェノール性水酸基からの H^+ の解離性）を発揮することを初めて知見することができた。

また、上記フラレノール以外に、例えば、複数の OSO_3H 基をもつフラーレンの凝集体を前記イオン伝導体として用いることもできる。 OH 基が OSO_3H 基と置き換わった第 1 3 B 図に示すような硫酸水素エステル化フラレノールは、やはり Chiang らによって 1994 年に報告されている (Chiang, L. Y.; Wang, L. Y.; Swirczewski, J. W.; Soled, S.; Cameron, S., J. Org. Chem. 1994, 59, 3960)。硫酸水素エステル化されたフラーレンには、ひとつの分子内に OSO_3H 基のみを含むものもあるし、或

いはこの基と水酸基をそれぞれ複数、持たせることも可能である。

上述したフラレノール及び硫酸水素エステル化フラレノールを多数凝集させた時、それがバルクとして示すプロトン伝導性は、分子内に元々含まれる大量の水酸基や OSO_3H 基に由来するプロトンが移動に直接
5 関わるため、雰囲気から水蒸気分子などを起源とする水素、プロトンを取り込む必要はなく、また、外部からの水分の補給、とりわけ外気より水分等を吸収する必要もなく、雰囲気に対する制約はない。従って、乾燥雰囲気下においても、継続的に使用することができる。

また、これらの分子の基体となっているフラーレンは特に求電子性の
10 性質を持ち、このことが酸性度の高い OSO_3H 基のみならず、水酸基等においても水素イオンの電離の促進に大きく寄与していると考えられ、優れたプロトン伝導性を示す。また、一つのフラーレン分子中にかなり多くの水酸基及び OSO_3H 基等を導入することができるため、伝導に関与するプロトンの、伝導体の単位体積あたりの数密度が非常に多
15 なるので、実効的な伝導率を発現する。

上記フラレノール及び硫酸水素エステル化フラレノールは、その殆どが、フラーレンの炭素原子で構成されているため、重量が軽く、変質もし難く、また汚染物質も含まれていない。フラーレンの製造コストも急激に低下しつつある。資源的、環境的、経済的にみて、フラーレンは他
20 のどの材料にもまして、理想に近い炭素系材料であると考えられる。

さらに、フラーレン分子に、例えば上記 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 以外に $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ のいずれかを有するものでも使用可能である。

上記フラレノール等を合成するには、フラーレン分子の粉末に対し、
25 例えば酸処理や加水分解等の公知の処理を適宜組み合わせることで、フラーレン分子の構成炭素原子に所望の基を導入することができる。

る。

ここで、上記イオン伝導部を構成する前記イオン伝導体として、上記
フラーレン誘導体を用いた場合、このイオン伝導体を実質的にフラーレ
ン誘導体のみからなるか、或いは結合剤によって結着されていることが
5 好ましい。

なお、上記フラーレン誘導体を加圧成形して得られる膜状の上記フラ
ーレン誘導体のみからなる、上記第1極と、第2極とに挟持されたイオ
ン伝導体に代わり、結合剤によって結着されているフラーレン誘導体を
イオン伝導部20、20'に用いてもよい。この場合、結合剤によって
10 結着されることによって、強度の十分なイオン伝導部を形成できる。

ここで、上記結合剤として使用可能な高分子材料としては、公知の成
膜性を有するポリマーの1種又は2種以上が用いられ、そのイオン伝導
部中の配合量は、通常、20重量%以下に抑える。20重量%を超え
ると、水素イオンの伝導性を低下させる恐れがあるからである。

15 このような構成のイオン伝導部も、上記フラーレン誘導体をイオン伝
導体として含有するので、上記した実質的にフラーレン誘導体のみから
なるイオン伝導体と同様の水素イオン伝導性を発揮することができる。

しかも、フラーレン誘導体単独の場合と違って高分子材料に由来する
成膜性が付与されており、フラーレン誘導体の粉末圧縮成形品に比べ、
20 強度が大きく、かつガス透過防止能を有する柔軟なイオン伝導性薄膜（
厚みは通常300 μ m以下）として用いることができる。

なお、上記高分子材料としては、水素イオンの伝導性をできるだけ阻
害（フラーレン誘導体との反応による）せず、成膜性を有するものなら
、特に限定はしない。通常は電子伝導性をもたず、良好な安定性を有す
25 るものが用いられる。その具体例を挙げると、ポリフルオロエチレン、
ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコールなどがあり、これらは次

に述べる理由からも、好ましい高分子材料である。

まず、ポリフルオロエチレンが好ましいのは、他の高分子材料に比べ、少量の配合量で強度のより大きな薄膜を容易に成膜できるからである。この場合の配合量は、イオン伝導部中、3重量%以下、好ましくは
5 0.5～1.5重量%と少量ですみ、薄膜の厚みは通常、100 μm から1 μm までと薄くできる。

また、ポリフッ化ビニリデンやポリビニルアルコールが好ましいのは、より優れたガス透過防止能を有するイオン伝導性薄膜が得られるからである。この場合の配合量は、イオン伝導部中、5～15重量%の範囲
10 とするのがよい。

ポリフルオロエチレンにせよ、ポリフッ化ビニリデンやポリビニルアルコールにせよ、それらの配合量が上述したそれぞれの範囲の下限値を下回ると、成膜に悪影響を及ぼすことがある。

本実施の形態の各フラーレン誘導体が結合剤によって結着されてなる
15 イオン伝導部の薄膜を得るには、加圧成形や押出し成形を始め、公知の成膜法を用いればよい。

実施例

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。なお、実施例1～実施例5は、本発明に基づく第1の発明を具体的に説明するものであり、また実施例6～実施例12は、本発明に基づく第2の発明を具体的に説明するものである。
20

実施例1

第1A図に示した装置を用いて、スパッタターゲット、振動子及び容器を配置し、前記容器中には、導電性粉体及びボールを配置した。前記
25 スパッタターゲットは、第1B図に示すような、粒径100 μm のPtに対してB（ホウ素）をスパッタ後に下記表1に示す各添加量となるよ

うに導入したものを用いた。前記ボールは直径 3 mm のステンレス製のボールを、前記導電性粉体は表面積 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、吸油量 $360 \text{ ml}/100 \text{ g}$ のカーボン粉体を用いた。そして、前記振動子を用いて、振動 $\pm 1 \text{ mm}$ 、振動の周波数 36 Hz の振動を発生させながら、スパッタ
5 を行った。

上記した条件のもと、容器内にカーボン粉体 1 g 及びステンレス製のボール 35 g を投入して、ガスは Ar (1 Pa) を導入し、ターゲットに 400 W の RF を印加し、カーボン粉体及びボールに対し振動子により振動を加えながら、スパッタを 30 分間行ったところ、カーボン粉体
10 は重量 1.66 g に増加しており、0.66 g の Pt/B の合金からなる前記触媒材料がカーボン上に付着した。これは $40 \text{ wt} \% \text{ Pt}$ 担持カーボンの重量比に相当する。

次いで、カーボンシート上に、テフロンバインダーとカーボン（白金を付着していないもの）を混練してなる溶剤を、乾燥後 $20 \mu\text{m}$ となる
15 ように塗布し、これを染み込み防止層とした。

また、上記の方法によって得られた、Pt/B 合金を担持した各カーボン粉体を、バインダーとしてのパーフルオロスルホン酸及び有機溶媒としての nPA（ノルマルプロピルアルコール）と共に混練し、この混合液を、カーボンシート上に塗布形成した染み込み防止層上に、乾燥後
20 の塗布厚が $10 \mu\text{m}$ となるように塗布乾燥させ、各ガス拡散性触媒電極を得た。これらのガス拡散性触媒電極をイオン交換膜（パーフルオロスルホン酸）の両面側に配置し、第 10 図に示すような燃料電池を作製し、初期出力及び 200 時間運転後の出力を測定した。B 添加量のそれぞれ異なる各ガス拡散性触媒電極を用いた、各々の燃料電池の出力測定の
25 結果を下記表 1、第 14 図に併せて示す。なお、B を添加しなかったガス拡散性触媒電極を用いた燃料電池の初期出力（単位 mW/cm^2 ）を

相対値で100%とし、これを基準値とした。

表 1

添加元素	添加量 (at%)	初期出力 (%)	200時間運転後出力
B	0	100	75
B	1	100	80
B	1.5	100	82
B	2.0	105	95
B	2.5	107	107
B	3	108	108
B	5	110	110
B	10	115	115
B	20	120	120
B	30	130	130
B	40	130	130
B	50	130	130
B	60	120	120
B	65	115	115
B	70	110	110
B	75	95	95
B	80	80	80

以上より明らかなように、前記貴金属材料としてのPtと前記添加材料としてのBは非固溶系であり、化学的手法の加熱により合金化することはできないのに対し、スパッタ法等の前記物理蒸着法によって、合金化することができた。また、本発明に基づく第1のガス拡散性触媒電極は、前記導電性粉体の表面に、前記貴金属材料としてのPtと、前記添加材料としてのBとの合金からなる前記触媒材料をスパッタにより付着してなる本発明に基づく第1の導電性触媒粒子を含有しているので、前記触媒材料中のPt結晶格子の内部自己拡散が防止され、シンタリングが発生し難く、Ptのみの場合と比較して、優れた触媒活性を有しており、出力特性に優れていた。

また、前記導電性粉体としてのカーボン粉体と、前記振動増幅手段としてのボールを前記振動面上に配置し、これらを振動させながら、前記カーボン粉体の表面に前記触媒材料を付着させたので、前記カーボン粉体は、より振動され、前記振動面上の一箇所に留まることがなくなった。従って、前記容器中に配置された前記カーボン粉体の全体に対して、均一に前記触媒材料を付着させることができた。

さらに、表1及び第14図より明らかなように、前記添加材料としてのBの添加量を2～70mol%又はat%と特定の範囲とすることで、より効果的なシンタリング防止効果が得られ、かつより良好な触媒活性を有することができ、長時間にわたり高い出力を維持することが可能となった。

実施例2

前記添加材料としてのBに代わり、SiO₂を用いかつ下記表2に示す如くSiO₂の添加量を変化させたこと以外は、実施例1と同様にして、第10図に示すような燃料電池をそれぞれ作製した。各燃料電池の初期出力及び200時間運転後の出力を測定した結果を、下記表2、第

15図に併せて示す。なお、 SiO_2 を添加しなかったガス拡散性触媒電極を用いた燃料電池の初期出力（単位 mW/cm^2 ）を相対値で100%とし、これを基準値とした。

表 2

添加元素	添加量 (mol%)	初期出力 (%)	200時間運転後出力
SiO_2	0	100	75
SiO_2	1	100	82
SiO_2	1.5	100	85
SiO_2	2.0	107	100
SiO_2	2.5	109	107
SiO_2	3	110	108
SiO_2	5	110	110
SiO_2	10	115	115
SiO_2	20	120	120
SiO_2	30	130	130
SiO_2	40	130	130
SiO_2	50	130	130
SiO_2	60	120	120
SiO_2	65	115	115
SiO_2	70	110	110
SiO_2	75	95	95
SiO_2	80	80	80

- 5 以上より明らかなように、前記貴金属材料としてのPtと前記添加材料としての SiO_2 は非固溶系であり、化学的手法の加熱により合金化

することはできないのに対し、スパッタ法等の前記物理蒸着法によってのみ、合金化することができた。また、本発明に基づく第1のガス拡散性触媒電極は、前記導電性粉体の表面に、前記貴金属材料としてのPtと、前記添加材料としてのSiO₂との合金からなる前記触媒材料をスパッタにより付着してなる本発明に基づく第1の導電性触媒粒子を含有しているの、前記触媒材料中のPt結晶格子の内部自己拡散が防止され、シンタリングが発生し難く、Ptのみの場合と比較して、優れた触媒活性を有しており、出力特性に優れていた。

また、前記導電性粉体としてのカーボン粉体と、前記振動増幅手段としてのボールを前記振動面上に配置し、これらを振動させながら、前記カーボン粉体の表面に前記触媒材料を付着させたので、前記カーボン粉体は、より振動され、前記振動面上の一箇所に留まることがなくなった。従って、前記容器中に配置された前記カーボン粉体の全体に対して、均一に前記触媒材料を付着させることができた。

表2及び第15図より明らかなように、前記添加材料としてのSiO₂の添加量を2～70mol%又はat%と特定の範囲とすることで、より効果的なシンタリング防止効果が得られ、かつより良好な触媒活性を有することができ、長時間にわたり高い出力を維持することが可能となった。

また、前記添加材料としてSiO₂の代わりにSiOを用いても、SiO₂を用いた場合と全く同様の効果が観察された。またSiO₂の一部をBで置き換えた場合にも全く同様の効果が得られた。

実施例3

前記添加材料としてのBに代わり、Ga₂O₃を用いかつ下記表3に示す如くGa₂O₃の添加量を変化させたこと以外は、実施例1と同様にし、第10図に示すような燃料電池をそれぞれ作製した。各燃料電池の

初期出力及び200時間運転後の出力を測定した結果を、下記表3、第16図に併せて示す。なお、 Ga_2O_3 を添加しなかったガス拡散性触媒電極を用いた燃料電池の初期出力（単位 mW/cm^2 ）を相対値で100%とし、これを基準値とした。

表3

添加元素	添加量(mol%)	初期出力(%)	200時間運転後出力
Ga_2O_3	0	100	75
Ga_2O_3	1	100	82
Ga_2O_3	1.5	100	85
Ga_2O_3	2.0	102	95
Ga_2O_3	2.5	106	98
Ga_2O_3	3	110	108
Ga_2O_3	5	110	110
Ga_2O_3	10	110	110
Ga_2O_3	20	110	110
Ga_2O_3	30	110	110
Ga_2O_3	40	110	110
Ga_2O_3	50	110	110
Ga_2O_3	60	110	110
Ga_2O_3	65	110	110
Ga_2O_3	70	110	110
Ga_2O_3	75	95	95
Ga_2O_3	80	80	80

前記添加材料としてのBに代わり、 V_2O_5 を用いかつ下記表4に示す如く V_2O_5 の添加量を変化させたこと以外は、実施例1と同様にして、第10図に示すような燃料電池をそれぞれ作製した。各燃料電池の初期出力及び200時間運転後の出力を測定した結果を、下記表4、第17図に併せて示す。なお、 V_2O_5 を添加しなかったガス拡散性触媒電極を用いた燃料電池の初期出力（単位 mW/cm^2 ）を相対値で100%とし、これを基準値とした。

表4

添加元素	添加量(mol%)	初期出力(%)	200時間運転後出力
V_2O_5	1mol%	100	82
V_2O_5	1.5	100	85
V_2O_5	2.0	100	95
V_2O_5	2.5	100	98
V_2O_5	3	100	100
V_2O_5	5	100	100
V_2O_5	10	100	100
V_2O_5	20	100	100
V_2O_5	30	100	100
V_2O_5	40	100	100
V_2O_5	50	100	100
V_2O_5	60	100	100
V_2O_5	65	110	110
V_2O_5	70	110	110
V_2O_5	75	95	95
V_2O_5	80	80	80

実施例 5

前記添加材料としてのBに代わり、 WO_3 を用いかつ下記表5に示す如く WO_3 の添加量を変化させたこと以外は、実施例1と同様にして、第10図に示すような燃料電池をそれぞれ作製した。各燃料電池の初期出力及び200時間運転後の出力を測定した結果を、下記表5、第18図に併せて示す。なお、 WO_3 を添加しなかったガス拡散性触媒電極を用いた燃料電池の初期出力（単位 mW/cm^2 ）を相対値で100%とし、これを基準値とした。

表 5

添加元素	添加量 (mol%)	初期出力 (%)	200時間運転後出力
WO ₃	0	100	75
WO ₃	1	100	82
WO ₃	1.5	100	85
WO ₃	2.0	107	100
WO ₃	2.5	109	107
WO ₃	3	110	108
WO ₃	5	110	110
WO ₃	10	115	115
WO ₃	20	120	120
WO ₃	30	130	130
WO ₃	40	120	120
WO ₃	50	115	115
WO ₃	60	110	110
WO ₃	65	110	110
WO ₃	70	110	110
WO ₃	75	95	95
WO ₃	80	80	80

以上より明らかなように、前記貴金属材料としてのPtと前記添加材料としてのGa₂O₃、V₂O₅又はWO₃は非固溶系であり、化学的手法
5 の加熱により合金化することはできないのに対し、スパッタ法等の前記物理蒸着法によってのみ、合金化することができた。また、本発明に基

づく第1のガス拡散性触媒電極は、前記導電性粉体の表面に、前記貴金属材料としてのPtと、前記添加材料としてのGa₂O₃、V₂O₅又はWO₃との合金からなる前記触媒材料をスパッタにより付着してなる本発明に基づく第1の導電性触媒粒子を含有しているので、前記触媒材料中のPt結晶格子の内部自己拡散が防止され、シンタリングが発生し難く、Ptのみの場合と比較して、優れた触媒活性を有しており、出力特性に優れていた。

また、前記導電性粉体としてのカーボン粉体と、前記振動増幅手段としてのボールを前記振動面上に配置し、これらを振動させながら、前記カーボン粉体の表面に前記触媒材料を付着させたので、前記カーボン粉体は、より振動され、前記振動面上の一箇所に留まることがなくなった。従って、前記容器中に配置された前記カーボン粉体の全体に対して、均一に前記触媒材料を付着させることができた。

表3、4又は5及び第16図、第17図又は第18図より明らかなように、前記添加材料としてのGa₂O₃、V₂O₅又はWO₃の添加量を2～70mol%又はat%と特定の範囲とすることで、より効果的なシンタリング防止効果が得られ、かつより良好な触媒活性を有することができ、長時間にわたり高い出力を維持することが可能となった。

実施例6

第3A図に示した装置を用いて、スパッタターゲット、振動子及び容器を配置し、前記容器中には、導電性粉体及び前記振動増幅手段としてのボールを配置した。前記スパッタターゲットは、第3B図に示すような、前記MIとしての粒径100mmのPtに対して下記表6に示す前記MIIとしての各添加元素を3at%導入したものをを用いた。前記ボールは直径3mmのステンレス製のボールを、前記導電性粉体は表面積800m²/g、吸油量360ml/100gのカーボン粉体を用いた。

そして、前記振動子を用いて、振動±1 mm、振動の周波数は数36 Hzの振動を発生させながら、スパッタを行った。

上記した条件のもと、容器内にカーボン粉体1 g及びステンレス製のボール35 gを投入して、ガスはAr (1 Pa)を導入し、ターゲット
5 に400 WのRFを印加し、カーボン粉体及びボールに対し振動子により振動を加えながら、スパッタを30分間行ったところ、カーボン粉体は重量1.66 gに増加しており、0.66 gのPt/各添加元素（前記MII）の合金からなる前記触媒材料がカーボン上に付着した。これは40 wt % Pt担持カーボンの重量比に相当する。

10 次いで、カーボンシート上に、テフロンバインダーとカーボン（白金を付着していないもの）を混練してなる溶剤を、乾燥後20 μmとなるように塗布し、これを染み込み防止層とした。

また、上記の方法によって得られた、Pt/添加元素（前記MII）合金を担持した各カーボン粉体を、バインダーとしてのパーフルオロスルホン酸及び有機溶媒としてのnPA（ノルマルプロピルアルコール）と
15 共に混練し、この混合液を、カーボンシート上に塗布形成した染み込み防止層上に、乾燥後の塗布厚が20 μmとなるように塗布乾燥させ、各ガス拡散性触媒電極を得た。これらのガス拡散性触媒電極をイオン交換膜（パーフルオロスルホン酸）の両面側に配置し、第10図に示すような燃料電池を作製し、初期出力及び200時間運転後の出力を測定した。
20 。その測定結果を下記表6に併せて示す。なお、前記MIIとしての添加元素を添加しなかったガス拡散性触媒電極を用いた燃料電池の初期出力（単位mW/cm²）を相対値で100%とし、これを基準値とした。

実施例7

25 前記振動増幅手段としてのボールを用いなかったこと以外は、実施例6と同様にして、ターゲットとして、第3B図に示すような、前記MI

としての粒径100mmのPtに対して下記表7に示す前記MIIとしての各添加元素を3at%導入したものをを用いスパッタを行い、各ガス拡散性触媒電極を作製した。これらのガス拡散性触媒電極をイオン交換膜の両面側に配置し、第10図に示すような燃料電池を作製し、初期出力及び200時間運転後の出力を測定した。その測定結果を下記表7に併せて示す。なお、実施例6における、前記MIIとしての添加元素を添加しなかったガス拡散性触媒電極を用いた燃料電池の初期出力（単位mW/cm²）を相対値で100%とし、これを基準値とした。

実施例8

- 10 前記振動増幅手段としてのボールを用いず、また振動させなかったこと以外は、実施例6と同様にして、ターゲットとして、第3B図に示すような、前記MIとしての粒径100mmのPtに対して下記表8に示す前記MIIとしての各添加元素を3at%導入したものをを用いスパッタを行い、各ガス拡散性触媒電極を作製した。これらのガス拡散性触媒電極をイオン交換膜の両面側に配置し、第10図に示すような燃料電池を作製し、初期出力及び200時間運転後の出力を測定した。その測定結果を下記表8に併せて示す。なお、実施例1における、前記MIIとしての添加元素を添加しなかったガス拡散性触媒電極を用いた燃料電池の初期出力（単位mW/cm²）を相対値で100%とし、これを基準値とした。
- 15
- 20

表6 (ボール有り+振動有り)

	添加元素	添加量 (at%)	初期出力 (%)	200時間運転後出力 (%)
—	無し	0	100	75
MII'	Fe	3	100	100
	Co	3	100	100
	Ni	3	100	100
	Cr	3	100	100
	Al	3	100	100
MII''	Hf	3	100	100

表7 (ボールなし+振動有り)

	添加元素	添加量 (at%)	初期出力 (%)	200時間運転後出力 (%)
実施例 1	無し	0	100	75
MII'	Fe	3	60	60
	Co	3	60	60
	Ni	3	60	60
	Cr	3	60	60
	Al	3	60	60
MII''	Hf	3	60	60

表8（ボールなし＋振動なし）

	添加元素	添加量 (at%)	初期出力 (%)	200時間運転後出力 (%)
実施例 1	無し	0	100	75
MII'	Fe	3	30	30
	Co	3	30	30
	Ni	3	30	30
	Cr	3	30	30
	Al	3	30	30
MII''	Hf	3	30	30

以上より明らかなように、前記MIとしてのPtと前記MIIとしての各添加元素は、スパッタ法等の前記物理蒸着法によって、合金化することができた。また、本発明に基づく第2のガス拡散性触媒電極は、前記導電性粉体の表面に、前記MIとしてのPtと、前記MIIとしての各添加元素との合金からなる前記触媒材料をスパッタにより付着してなる本発明に基づく第2の導電性触媒粒子を含有しているので、前記触媒材料中のPt結晶格子の内部自己拡散が防止され、シンタリングが発生し難く、Ptのみの場合と比較して、より長時間にわたり良好な出力を維持することができた。

また、前記導電性粉体としてのカーボン粉体を振動させながら、前記カーボン粉体の表面に前記触媒材料を付着させれば、振動させずに付着させた場合と比べ、前記カーボン粉体に対してより均一に前記触媒材料を付着することができ、より出力が向上した。

さらに、前記導電性粉体としてのカーボン粉体と、前記振動増幅手段

としてのボールを前記振動面上に配置し、これらを振動させながら、前記カーボン粉体の表面に前記触媒材料を付着させれば、前記ボールを加えずに振動させた場合と比べ、前記カーボン粉体は、より一層振動され、前記振動面上の一箇所に留まることがなくなった。従って、前記容器
5 中に配置された前記カーボン粉体の全体に対して、より一層均一に前記触媒材料を付着させることができ、より一層出力が向上した。

ここで、前記MIIは、表6、表7及び表8に示す各添加元素の他に、Fe、Co、Ni、Cr、Al、Cu、Hf、Zr、Ti、V、Nb、Ta、W、Ga、Sn、Ge、Si、Re、Os、Pb、Bi、Sb、
10 Mo、Mn、O、N、F、C、Zn、In及び希土類元素から選ばれた少なくとも1種を導入した場合も、上述したと同様の効果が得られた。

実施例9

下記表9に示すように、前記MIIとしての添加元素の種類及びその添加量を変化させたこと以外は、実施例6と同様にして、第10図に示す
15 ような燃料電池をそれぞれ作製した。各燃料電池の初期出力及び200時間運転後の出力を測定した結果を下記表9及び第19図に併せて示す。なお、前記MIIとしての添加元素を添加しなかったガス拡散性触媒電極を用いた燃料電池の初期出力（単位mW/cm²）を相対値で100%とし、これを基準値とした。

表9

	添加元素	添加量 (at%)	初期出力 (%)	200時間運転後出力 (%)
—	無し	0	100	75
MII'	Fe	0.3	100	75
	Fe	0.4	100	76
	Fe	0.5	100	86
	Fe	0.6	100	89
	Fe	0.7	100	92
	Co	0.3	100	75
	Co	0.4	100	76
	Co	0.5	100	86
	Co	0.6	100	89
	Co	0.7	100	92
MII''	Hf	0.3	100	80
	Hf	0.4	100	76
	Hf	0.5	100	86
	Hf	0.6	100	89
	Hf	0.7	100	92

表9及び第19図より明らかなように、前記MIIとしての各添加元素の添加量を0.5at%以上と特定することで、より効果的なシンタリング防止効果が得られ、かつより良好な触媒活性を有することができ、長時間にわたり高い出力を維持することが可能となった。0.5at%未満の場合、前記MIIの量が少なすぎるためにシンタリング防止効果が

低減することがあった。

実施例 10

前記MIIとして、前記MII' に属するFeを用いかつ下記表10に示す如くFeの添加量を変化させたこと以外は、実施例6と同様にして、
 5 第10図に示すような燃料電池をそれぞれ作製した。各燃料電池の初期出力及び200時間運転後の出力を測定した結果を下記表10及び第20図に併せて示す。なお、Feを添加しなかったガス拡散性触媒電極を用いた燃料電池の初期出力（単位mW/cm²）を相対値で100%とし、これを基準値とした。

表10

添加元素	添加量(at%)	初期出力(%)	200時間運転後出力(%)
無し	0	100	75
Fe	10	105	105
Fe	20	110	110
Fe	30	120	120
Fe	40	120	120
Fe	50	120	120
Fe	56	115	115
Fe	60	110	110
Fe	62	83	83
Fe	70	80	80

10

表10及び第20図より明らかなように、前記MIIとして、前記MII' に属するFeを用いた場合、その添加量を60at%以下と特定することで、より一層の優れたシンタリング防止効果が得られると共に、よ

り一層の良好な出力が得られた。60 at %を超えた場合、シンタリングを防止することはできたが、Feの添加量が多すぎるために出力が低下することがあった。

また、実施例10では、前記MIIとして、前記MII'に属するFeを使用する例を示したが、Fe、Co、Ni、Cr、Al、Sn、Cu、Mo、W、O、N、F、Cから選ばれた少なくとも1種を用いても同様の結果が得られた。

実施例11

前記MIIとして、前記MII''に属するHfを用いかつ下記表11に示す如くHfの添加量を変化させたこと以外は、実施例6と同様にして、第10図に示すような燃料電池をそれぞれ作製した。各燃料電池の初期出力及び200時間運転後の出力を測定した結果を下記表11及び第21図に併せて示す。なお、Hfを添加しなかったガス拡散性触媒電極を用いた燃料電池の初期出力（単位mW/cm²）を相対値で100%とし、これを基準値とした。

表11

添加元素	添加量(at%)	初期出力(%)	200時間運転後出力(%)
無し	0	100	75
Hf	5	100	100
Hf	10	95	95
Hf	15	90	90
Hf	18	88	88
Hf	20	85	85
Hf	22	76	76
Hf	25	70	70
Hf	30	60	60

表11及び第21図より明らかなように、前記MIIとして、前記MII”に属するHfを用いた場合、その添加量を20at%以下と特定することで、より一層の優れたシンタリング防止効果が得られると共に、良好な出力が得られた。20at%を超えた場合、シンタリングを防止することはできたが、Hfの添加量が多すぎるために出力が低下することがあった。

また、実施例11では、前記MIIとして、前記MII”に属するHfを使用する例を示したが、Hf、Zr、Ti、V、Nb、Ta、Ga、Ge、Si、Re、Os、Pb、Bi、Sb、Mn及び希土類元素から選ばれた少なくとも1種を用いても同様の結果が得られた。

実施例12

前記MIIとして、前記MII’に属するFeと前記MII”に属するHf

- の混合物を用いかつ下記表 1 2 及び下記表 1 3 に示す如く各添加元素の添加量を変化させたこと以外は、実施例 6 と同様にして、第 1 0 図に示すような燃料電池をそれぞれ作製した。各燃料電池の初期出力及び 2 0 0 時間運転後の出力を測定した結果を、下記表 1 2 及び及び第 2 2 図、
- 5 下記表 1 3 及び第 2 3 図に併せて示す。なお、前記 MII' に属する F e と前記 MII'' に属する H f の混合物を添加しなかったガス拡散性触媒電極を用いた燃料電池の初期出力（単位 mW/cm^2 ）を相対値で 1 0 0 % とし、これを基準値とした。

表 12 $b+c \geq 0.5 \text{at}\%$ に対して

添加元素とその添加量 (at%)	初期出力 (%)	200時間運転後出力 (%)
無し	100	75
Hf (0.2at%)+Fe (0.2at%)	100	76
Hf (0.2at%)+Fe (0.3at%)	100	86
Hf (0.2at%)+Fe (0.4at%)	100	89
Hf (0.2at%)+Fe (0.5at%)	100	92

表13 $b+c \leq 60$ at% に対して

添加元素とその添加量(at%)	初期出力(%)	200時間運転後出力(%)
無し	100	75
Hf(10at%)+Fe(10at%)	110	110
Hf(10at%)+Fe(20at%)	120	120
Hf(10at%)+Fe(30at%)	120	120
Hf(10at%)+Fe(40at%)	120	120
Hf(10at%)+Fe(46at%)	115	115
Hf(10at%)+Fe(50at%)	110	110
Hf(10at%)+Fe(52at%)	83	83
Hf(10at%)+Fe(60at%)	80	80

以上より明らかなように、前記MII'としての例えばFeと、前記MII''としての例えばHfとからなる混合物を前記MII(Fe_a-Hf_b)
 5 として用いても、それぞれの添加元素を単独で用いた場合と同等の優れたシンタリング防止効果及び出力が得られ、前記MIIの添加量を $0.5 \text{ at}\% \leq b+c \leq 60 \text{ at}\%$ の範囲と特定することで、より一層の優れた触媒能を有し、より出力が向上し、またシンタリングの発生をより一層効果的に防止することができたので、より長時間にわたり高出力を維持
 10 することができた。表12及び第22図より明らかなように、前記 $b+c$ の値が $0.5 \text{ at}\%$ 未満の場合、前記MII'及び前記MII''の添加量が少なすぎるためにシンタリング防止効果が低減することがあった。また、表13及び第23図より明らかなように、 $60 \text{ at}\%$ を超える場合、前記MII'及び前記MII''の添加量が多すぎるために触媒作用が低

下し易く、出力が低下することがあった。

以上に説明した実施例は、本発明の技術的思想に基づいて種々に変形が可能である。

例えば、実施例 1～実施例 5 において、前記貴金属材料として Pt を用いたが、この他にも Ir や Rh 等が使用可能であり、また前記導電性粉体として前記カーボン粉体を用いたが、この他にも前記 ITO や SnO₂ 等も使用可能である。

また、実施例 6～実施例 12 において、前記 MII' は、上記の各実施例にて使用した添加元素に限らず、Fe、Co、Ni、Cr、Al、Sn、Cu、Mo、W、O、N、F 及び C から選ばれた少なくとも 1 種を用いることができ、前記 MII'' は、上記の各実施例にて使用した添加元素に限らず、は Hf、Zr、Ti、V、Nb、Ta、Ga、Ge、Si、Re、Os、Pb、Bi、Sb、Mn 及び希土類元素から選ばれた少なくとも 1 種を用いることができる。

また、前記 MI として Pt を用いたが、この他にも Ir、Pd、Rh、Au、Ru 等の貴金属元素から選ばれた少なくとも 1 種が使用可能であり、また前記導電性粉体として前記カーボン粉体を用いたが、この他にも前記 ITO や SnO₂ 等も使用可能である。

また、前記振動増幅手段として、前記ボールを用いたが、第 7 図に示すような略渦巻状の部品や、第 8 図に示すような略同心円状の部品や、第 9 図に示すような略折返し状の部品を用いてもよく、いずれも実施例 1～12 と同等の優れた結果が得られた。

さらに、本発明に基づく第 1 又は第 2 のガス拡散性触媒電極を用いた前記燃料電池について説明したが、前記ガス拡散性触媒電極は、前記燃料電池の逆反応である、前記水素製造装置にも応用できる。

本発明の第 1 の発明によれば、前記貴金属材料と、前記貴金属材料に

対して熱的に非固溶系の前記添加材料とを前記物理蒸着法によって前記導電性粉体の表面に同時に付着させるので、本来ならば、前記貴金属材料とは加熱によっても合金を作らないような非固溶系の前記添加材料を、前記貴金属材料の結晶格子中へ強制的に導入することができ、前記導電性粉体の表面に、前記貴金属材料と前記添加材料との合金からなる前記触媒材料が付着してなる導電性触媒粒子を得ることができる。この導電性触媒粒子は、前記触媒材料中に前記添加材料を含有しているので、前記触媒材料中の前記貴金属材料の結晶格子の内部自己拡散が防止され、既述した如きシンタリングが発生し難い。なお、従来技術による化学的な付着方法では、非固溶系の前記添加材料は、前記貴金属材料中には導入することはできず、前記合金を得ることはできない。

また、前記貴金属材料と、前記貴金属材料に対して熱的に非固溶系の前記添加材料とを前記物理蒸着法によって前記導電性粉体の表面に同時に付着させるので、付着時の前記貴金属材料の粒径の成長が抑制され、優れた触媒活性を有する。

さらに、前記導電性粉体の表面に、前記物理蒸着法によって、前記触媒材料を付着させるので、低温で、結晶性の良好な触媒材料を前記導電性粉体の表面に付着することができ、得られる本発明の第1の導電性触媒粒子は、より少ない量の前記触媒材料で良好な触媒作用を得ることができ、また前記触媒材料とガスとの接触面積が十分に確保されるので、反応に寄与する前記触媒材料の比表面積が大きくなり、触媒能も向上する。

本発明の第2の発明によれば、前記MIと、前記MIIとを前記物理蒸着法によって前記導電性粉体の表面に同時に付着させるので、前記MIの結晶格子中へ前記MIIを強制的に導入することができ、前記導電性粉体の表面に、前記MIと前記MIIとの合金からなる前記触媒材料が付着

してなる導電性触媒粒子を得ることができる。この導電性触媒粒子は、前記触媒材料中に前記MIIを含有しているので、前記触媒材料中の前記MIの転移の動きが阻害され、結晶格子の内部自己拡散が防止され、既述した如きシンタリングの発生を防止することができる。

- 5 また、前記導電性粉体の表面に、前記物理蒸着法によって、前記触媒材料を付着させるので、低温で、結晶性の良好な触媒材料を前記導電性粉体の表面に付着することができ、得られる本発明の第2の導電性触媒粒子は、より少ない量の前記触媒材料で良好な触媒作用を得ることができ、また前記触媒材料とガスとの接触面積が十分に確保されるので、反
- 10 応に寄与する前記触媒材料の比表面積が大きくなり、触媒能も向上する。

- 本発明の第1のガス拡散性電極又は第2のガス拡散性電極が、前記電極のうちの少なくとも1つを構成している電気化学デバイスによれば、シンタリングの発生を防止することができ、良好な出力特性が得られ、
- 15 この出力特性を長時間にわたり維持することができる。

請求の範囲

1. 導電性粉体の表面に、貴金属材料と、前記貴金属材料に対して熱的に非固溶系の添加材料との合金からなる触媒材料が付着している、導電性触媒粒子。
5
2. 前記貴金属材料と前記添加材料との合金が物理蒸着法により前記触媒材料として付着される、請求の範囲第1項に記載した導電性触媒粒子。
3. 前記非固溶系の添加材料がセラミックスである、請求の範囲第1
10 項に記載した導電性触媒粒子。
4. 前記非固溶系の添加材料がホウ素、酸化シリコン、酸化ガリウム、酸化バナジウム及び酸化タングステンのうちの少なくとも1種である、請求の範囲第1項に記載した導電性触媒粒子。
5. 前記非固溶系の添加材料の添加量が、前記貴金属材料に対して2
15 ～70mol%又はat%である、請求の範囲第1項に記載した導電性触媒粒子。
6. 前記物理蒸着法が、前記貴金属材料及び前記添加材料をターゲットとするスパッタ法である、請求の範囲第2項に記載した導電性触媒粒子。
- 20 7. 前記物理蒸着法がパルスレーザーデポジション法である、請求の範囲第2項に記載した導電性触媒粒子。
8. 前記導電性粉体の表面にイオン伝導体が付着していて、更にこのイオン伝導体の表面に、前記触媒材料が付着している、請求の範囲第1項に記載した導電性触媒粒子。
- 25 9. 前記触媒材料の付着量が、前記導電性粉体に対して10～1000重量%である、請求の範囲第1項に記載した導電性触媒粒子。

10. 前記導電性粉体の電気抵抗が $10^{-3} \Omega \cdot m$ 以下である、請求の範囲第1項に記載した導電性触媒粒子。
11. 前記導電性粉体がカーボン、ITO (Indium tin oxide: インジウム酸化物にスズをドーピングした導電性酸化物) 及び SnO_2 のうちの
5 少なくとも1種である、請求の範囲第1項に記載した導電性触媒粒子。
12. 前記導電性粉体が、比表面積が $300 m^2/g$ 以上のカーボンである、請求の範囲第1項に記載した導電性触媒粒子。
13. 前記導電性粉体が、吸油量が $200 ml/100 g$ 以上のカーボンである、請求の範囲第1項に記載した導電性触媒粒子。
- 10 14. 導電性粉体の表面に、MI (但し、MIはPt、Ir、Pd、Rh、Au、Ru等の貴金属元素から選ばれた少なくとも1種である。) と、MII (但し、MIIはFe、Co、Ni、Cr、Al、Cu、Hf、Zr、Ti、V、Nb、Ta、W、Ga、Sn、Ge、Si、Re、Os、Pb、Bi、Sb、Mo、Mn、O、N、F、C、Zn、In及び
15 希土類元素から選ばれた少なくとも1種である。) との合金からなる触媒材料が付着している、導電性触媒粒子。
15. 前記触媒材料が、MI-MII'-MII''合金 (但し、MIはPt、Ir、Pd、Rh、Au、Ru等の貴金属元素から選ばれた少なくとも1種である。MII'はFe、Co、Ni、Cr、Al、Sn、Cu、
20 Mo、W、O、N、F及びCから選ばれた少なくとも1種である。MII''はHf、Zr、Ti、V、Nb、Ta、Ga、Ge、Si、Re、Os、Pb、Bi、Sb、Mn及び希土類元素から選ばれた少なくとも1種である。) からなり、その組成が $MI_a-MII'_b-MII''_c$ のとき、 $a+b+c=100 at\%$ 、 $0.5 at\% \leq b+c \leq 60 at\%$ 、 $b \leq 6$
25 $0 at\%$ 、 $c \leq 20 at\%$ である、請求の範囲第14項に記載した導電性触媒粒子。

- 1 6. 前記触媒材料が物理蒸着法により付着している、請求の範囲第 1 4 項に記載した導電性触媒粒子。
- 1 7. 前記物理蒸着法が、前記MI及び前記MIIをターゲットとするスパッタ法である、請求の範囲第 1 6 項に記載した導電性触媒粒子。
- 5 1 8. 前記物理蒸着法がパルスレーザーデポジション法である、請求の範囲第 1 6 項に記載した導電性触媒粒子。
- 1 9. 前記導電性粉体の表面にイオン伝導体が付着していて、更にこのイオン伝導体の表面に、前記触媒材料が付着している、請求の範囲第 1 4 項に記載した導電性触媒粒子。
- 10 2 0. 前記触媒材料の付着量が、前記導電性粉体に対して10～100重量%である、請求の範囲第 1 4 項に記載した導電性触媒粒子。
- 2 1. 前記導電性粉体の電気抵抗が $10^{-3} \Omega \cdot m$ 以下である、請求の範囲第 1 4 項に記載した導電性触媒粒子。
- 2 2. 前記導電性粉体がカーボン、ITO (Indium tin oxide: インジウム酸化物にスズをドーブした導電性酸化物) 及び SnO_2 のうちの少なくとも1種である、請求の範囲第 1 4 項に記載した導電性触媒粒子。
- 15 .
- 2 3. 前記導電性粉体が、比表面積が $300 m^2/g$ 以上のカーボンである、請求の範囲第 1 4 項に記載した導電性触媒粒子。
- 20 2 4. 前記導電性粉体が、吸油量が $200 ml/100 g$ 以上のカーボンである、請求の範囲第 1 4 項に記載した導電性触媒粒子。
- 2 5. 請求の範囲第 1 項、1 4 項、1 5 項のいずれか1項に記載した導電性触媒粒子を含有する、ガス拡散性触媒電極。
- 2 6. 前記導電性触媒粒子が樹脂で結着されている、請求の範囲第 2
- 25 5 項に記載したガス拡散性触媒電極。
- 2 7. 前記導電性触媒粒子が集電体上に付着している、請求の範囲第

25 項に記載したガス拡散性触媒電極。

28. 少なくとも2つの電極と、これらの電極の間に挟持されたイオン伝導体とからなり、請求の範囲第25項に記載したガス拡散性電極が、前記電極のうちの少なくとも1つを構成している電気化学デバイス。

5 29. 燃料電池として構成されている、請求の範囲第28項に記載した電気化学デバイス。

30. 水素製造装置として構成されている、請求の範囲第28項に記載した電気化学デバイス。

31. 貴金属材料と、前記貴金属材料に対して熱的に非固溶系の添加材料とを物理蒸着法によって導電性粉体の表面に同時に付着させ、これによって前記貴金属材料と前記添加材料との合金からなる触媒材料が付着してなる導電性触媒粒子を得る、導電性触媒粒子の製造方法。

32. 前記導電性粉体を振動させながら、前記貴金属材料と、前記貴金属材料に対して熱的に非固溶系の前記添加材料とを前記物理蒸着法によって、前記導電性粉体の表面に、同時に付着させる工程を有する、請求の範囲第31項に記載した導電性触媒粒子の製造方法。

33. 前記導電性粉体と、振動増幅手段とを共に振動させながら、前記導電性粉体の表面に、前記貴金属材料と、前記添加材料とを前記物理蒸着法により付着させる、請求の範囲第32項に記載した導電性触媒粒子の製造方法。

34. 前記振動増幅手段としてボールを用い、前記導電性粉体と前記ボールとを混合させて同一容器内に設置し、前記振動をかける、請求の範囲第33項に記載した導電性触媒粒子の製造方法。

35. 前記ボールを直径1～15mmのセラミックス又は金属製のボールとする、請求の範囲第34項に記載した導電性触媒粒子の製造方法。

36. 前記振動増幅手段として、略平面状でありかつ略渦巻状、略同心円状又は略折返し状のパターンをなすように形成された部品を用い、前記部品を容器に少なくとも一部が非固定状態となるように設置し、この部品上に、前記導電性粉体を配置し、前記振動をかける、請求の範囲第33項に記載した導電性触媒粒子の製造方法。

37. 略渦巻状、略同心円状又は略折返し状のパターンに形成された前記部品を直径1～10mmの金属製ワイヤーとする、請求の範囲第36項に記載した導電性触媒粒子の製造方法。

38. 略渦巻状、略同心円状又は略折返し状のパターンに形成された前記部品の外径を前記容器の内径より約5mm小さくし、パターンのピッチを5～15mmとする、請求の範囲第36項に記載した導電性触媒粒子の製造方法。

39. 前記導電性粉体になす層厚に対し、前記振動増幅手段の厚み又は直径を10～70%とする、請求の範囲第33項に記載した導電性触媒粒子の製造方法。

40. 前記導電性粉体の分布領域に対する、前記振動増幅手段の面積比率を30～80%とする、請求の範囲第33項に記載した導電性触媒粒子の製造方法。

41. 前記振動の周波数を5～200Hzとする、請求の範囲第32項に記載した導電性触媒粒子の製造方法。

42. 前記振動の振幅は0.5～20mmとする、請求の範囲第32項に記載した導電性触媒粒子の製造方法。

43. MI（但し、MIはPt、Ir、Pd、Rh、Au、Ru等の貴金属元素から選ばれた少なくとも1種である。）と、MII（MIIはFe、Co、Ni、Cr、Al、Cu、Hf、Zr、Ti、V、Nb、Ta、W、Ga、Sn、Ge、Si、Re、Os、Pb、Bi、Sb、Mo

、Mn、O、N、F、C、Zn、In及び希土類元素から選ばれた少なくとも1種である。)とを物理蒸着法によって導電性粉体の表面に同時に付着させ、これによって前記MIと前記MIIとの合金からなる触媒材料が付着してなる、導電性触媒粒子を得る、導電性触媒粒子の製造方法

5 .

44. 前記MIと、前記MIIとを前記導電性粉体の表面に、前記物理蒸着法により付着させる際に、前記導電性粉体を振動させる、請求の範囲第43項に記載した導電性触媒粒子の製造方法。

45. 前記導電性粉体と、振動増幅手段とを共に振動させながら、前記導電性粉体の表面に、前記MIと、前記MIIとを前記物理蒸着法により付着させる、請求の範囲第44項に記載した導電性触媒粒子の製造方法。

46. 前記振動増幅手段としてボールを用い、前記導電性粉体と前記ボールとを混合させて同一容器内に設置し、前記振動をかける、請求の範囲第45項に記載した導電性触媒粒子の製造方法。

47. 前記ボールを直径1～10mmのセラミックス又は金属製のボールとする、請求の範囲第46項に記載した導電性触媒粒子の製造方法。

48. 前記振動増幅手段として、略平面状でありかつ略渦巻状、略同心円状又は略折返し状のパターンをなすように形成された部品を用い、前記部品を容器に少なくとも一部が非固定状態となるように設置し、この部品上に、前記導電性粉体を配置し、前記振動をかける、請求の範囲第45項に記載した導電性触媒粒子の製造方法。

49. 略渦巻状、略同心円状又は略折返し状のパターンに形成された前記部品を直径1.6mmの金属製ワイヤーとする、請求の範囲第48項に記載した導電性触媒粒子の製造方法。

50. 略渦巻状、略同心円状又は略折返し状のパターンに形成された前記部品の外径を前記容器の内径より約5mm小さくし、パターンのピッチを5～15mmとする、請求の範囲第48項に記載した導電性触媒粒子の製造方法。

- 5 51. 前記導電性粉体がなす層厚に対し、前記振動増幅手段の厚み又は直径を10～70%とする、請求の範囲第45項に記載した導電性触媒粒子の製造方法。

52. 前記導電性粉体の分布領域に対する、前記振動増幅手段の面積比率を30～80%とする、請求の範囲第45項に記載した導電性触媒
10 粒子の製造方法。

53. 前記振動の周波数を5～200Hzとする、請求の範囲第44項に記載した導電性触媒粒子の製造方法。

54. 前記振動の振幅は0.5～20mmとする、請求の範囲第44項に記載した導電性触媒粒子の製造方法。

1/20

Fig.1A

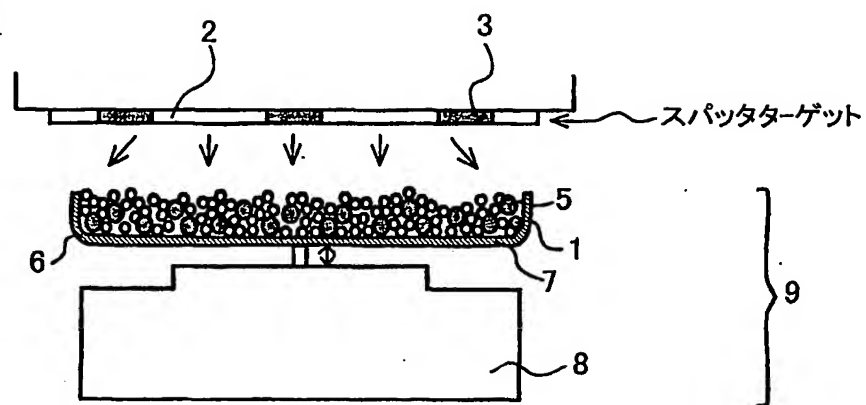
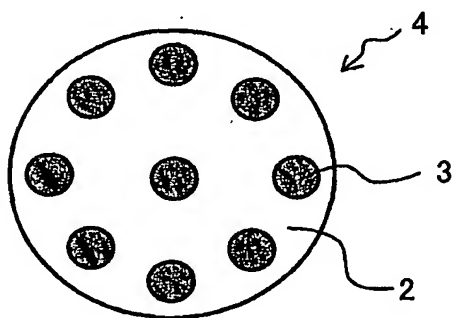


Fig.1B



2/20

Fig.2A

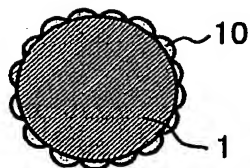


Fig.2B

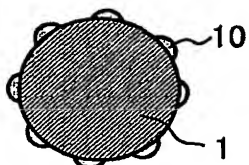


Fig.2C

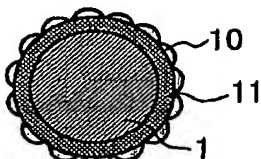


Fig.3A

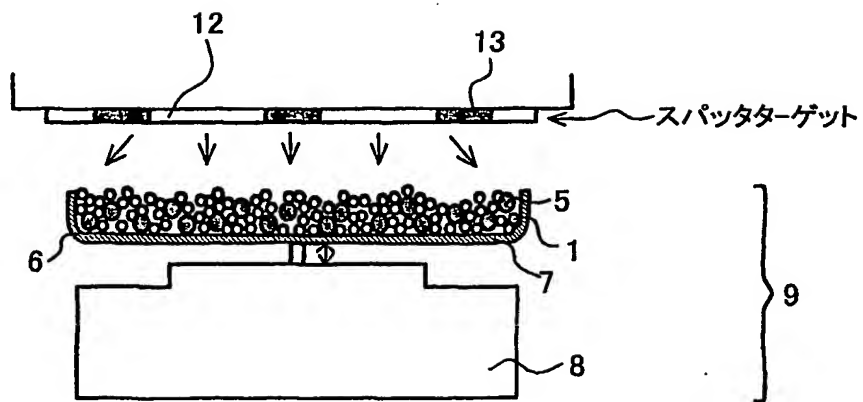
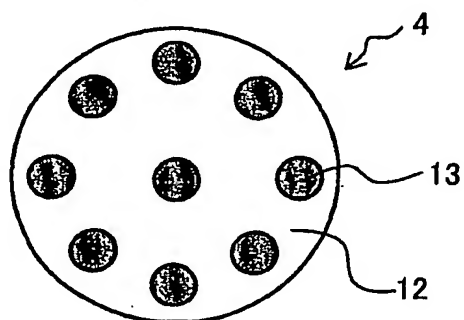


Fig.3B



3/20

Fig.4A

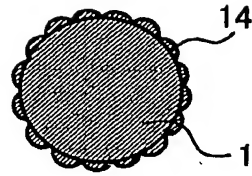


Fig.4B

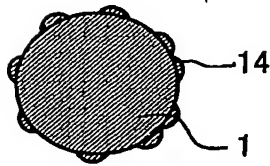


Fig.4C

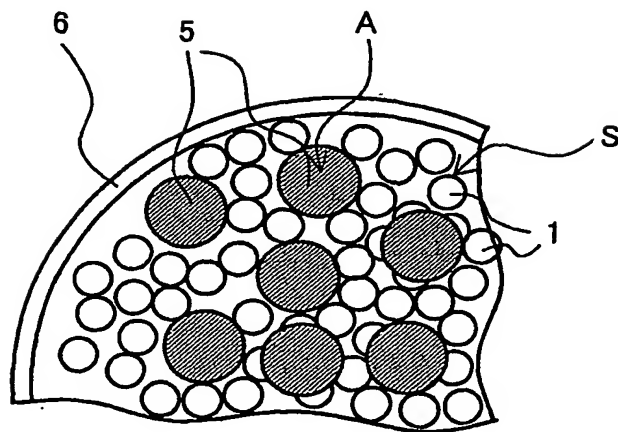
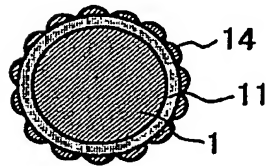


Fig.5

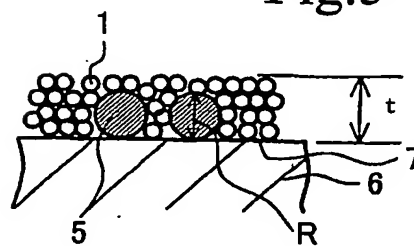
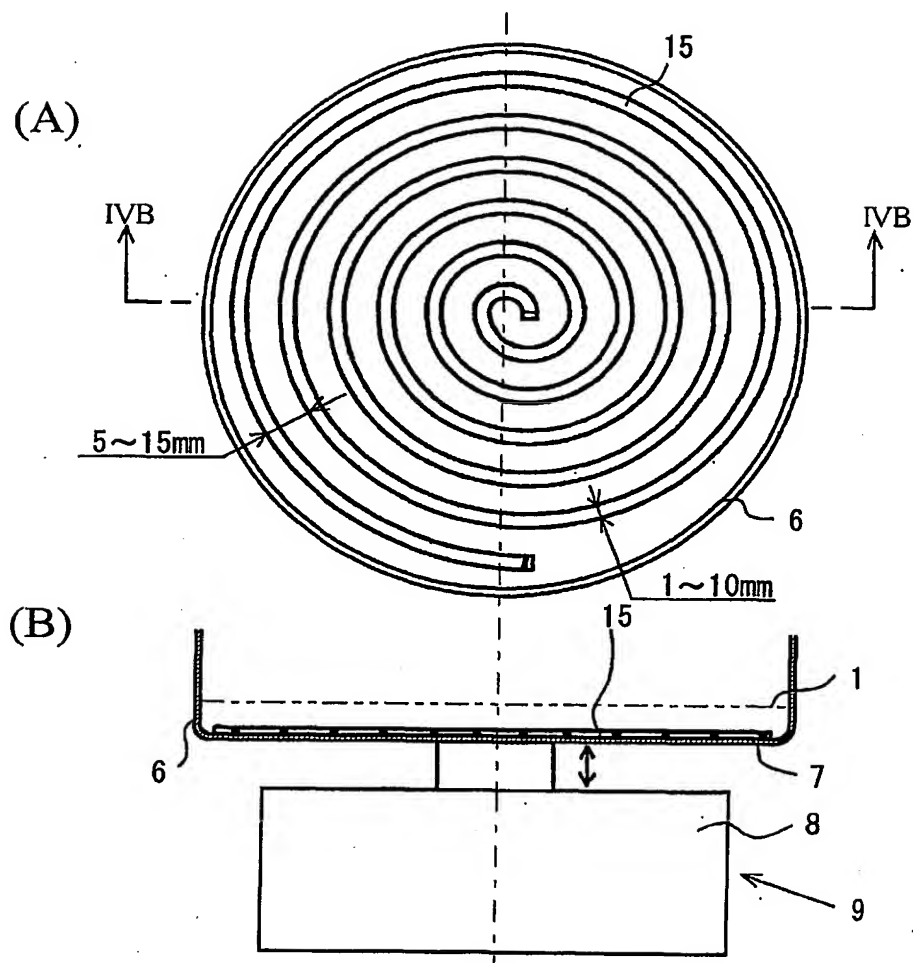


Fig.6

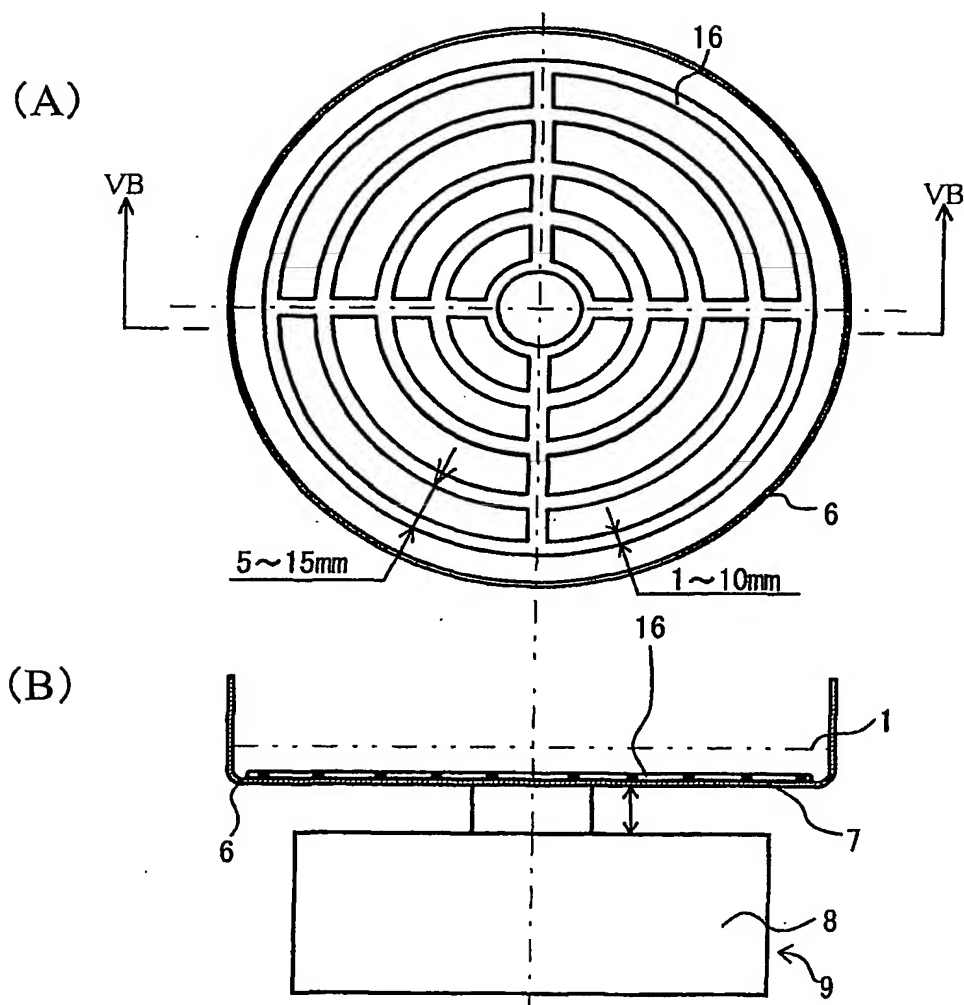
4/20

Fig.7



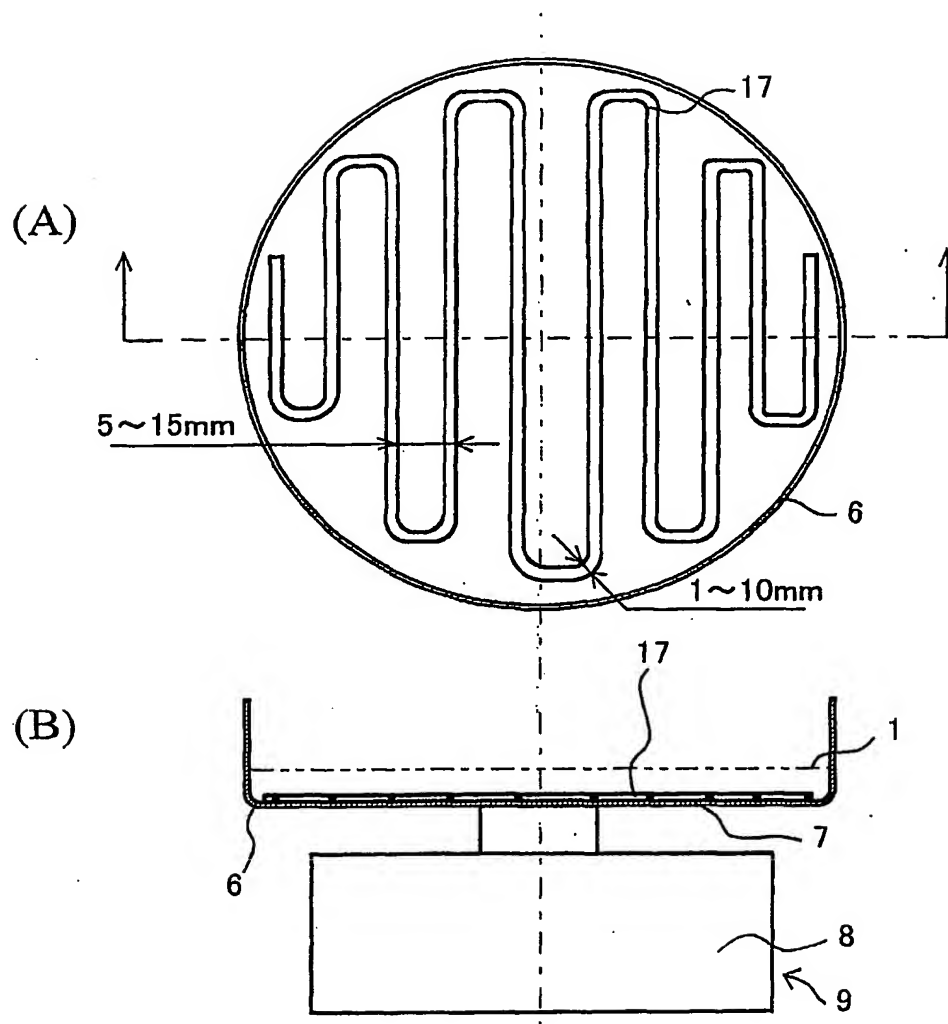
5/20

Fig.8



6/20

Fig.9



7/20

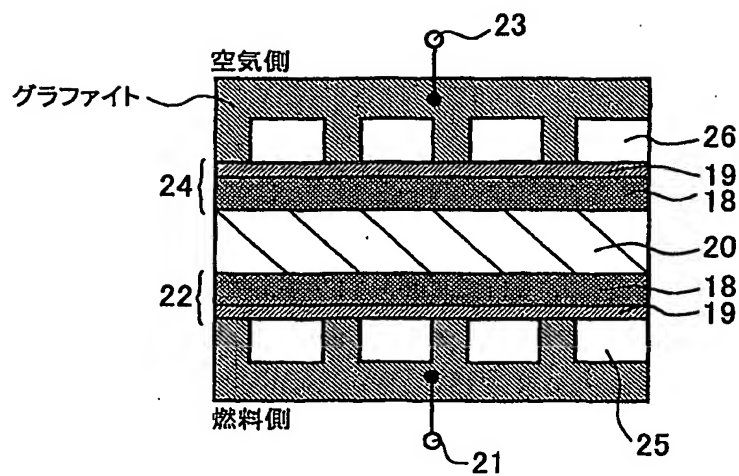


Fig. 10

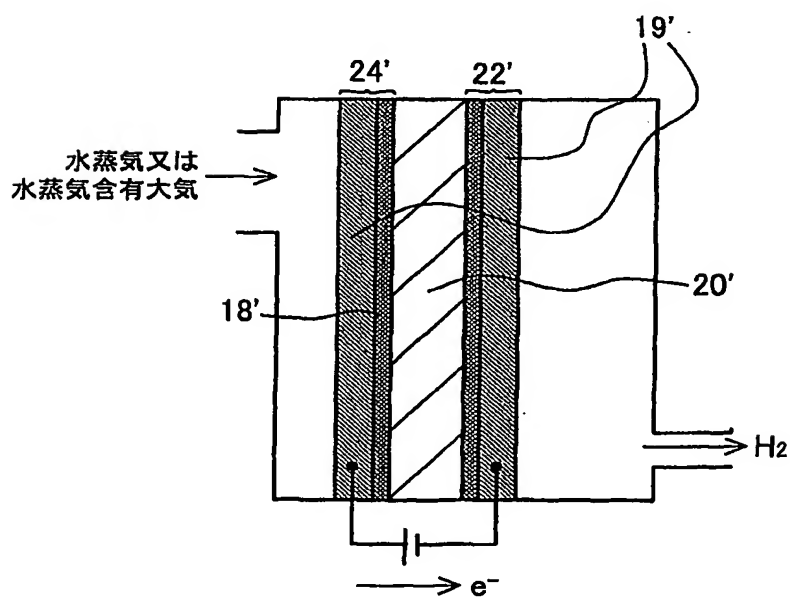


Fig. 11

8/20

Fig.12B

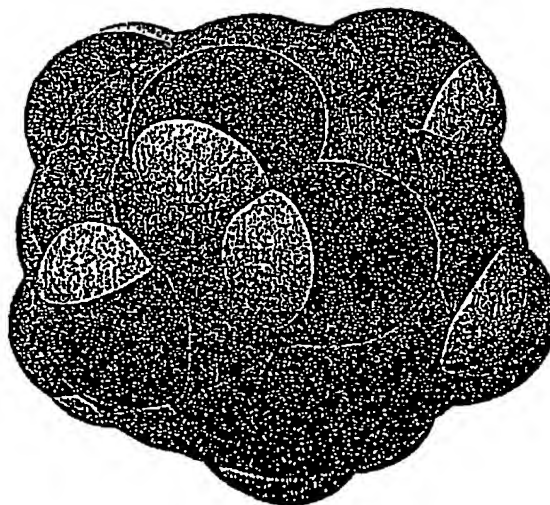
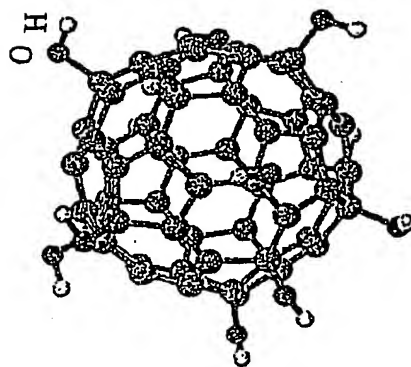


Fig.12A



9/20

Fig.13A

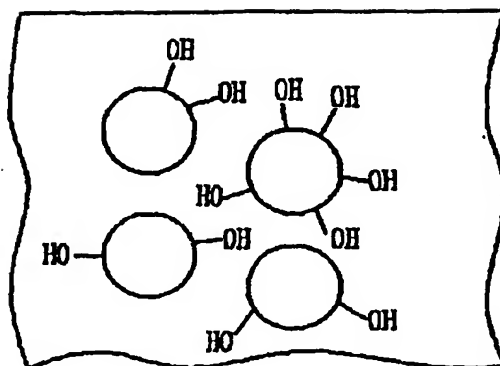
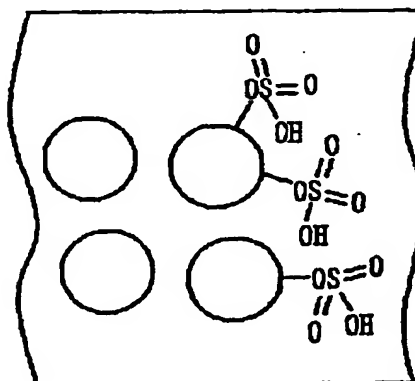


Fig.13B



10/20

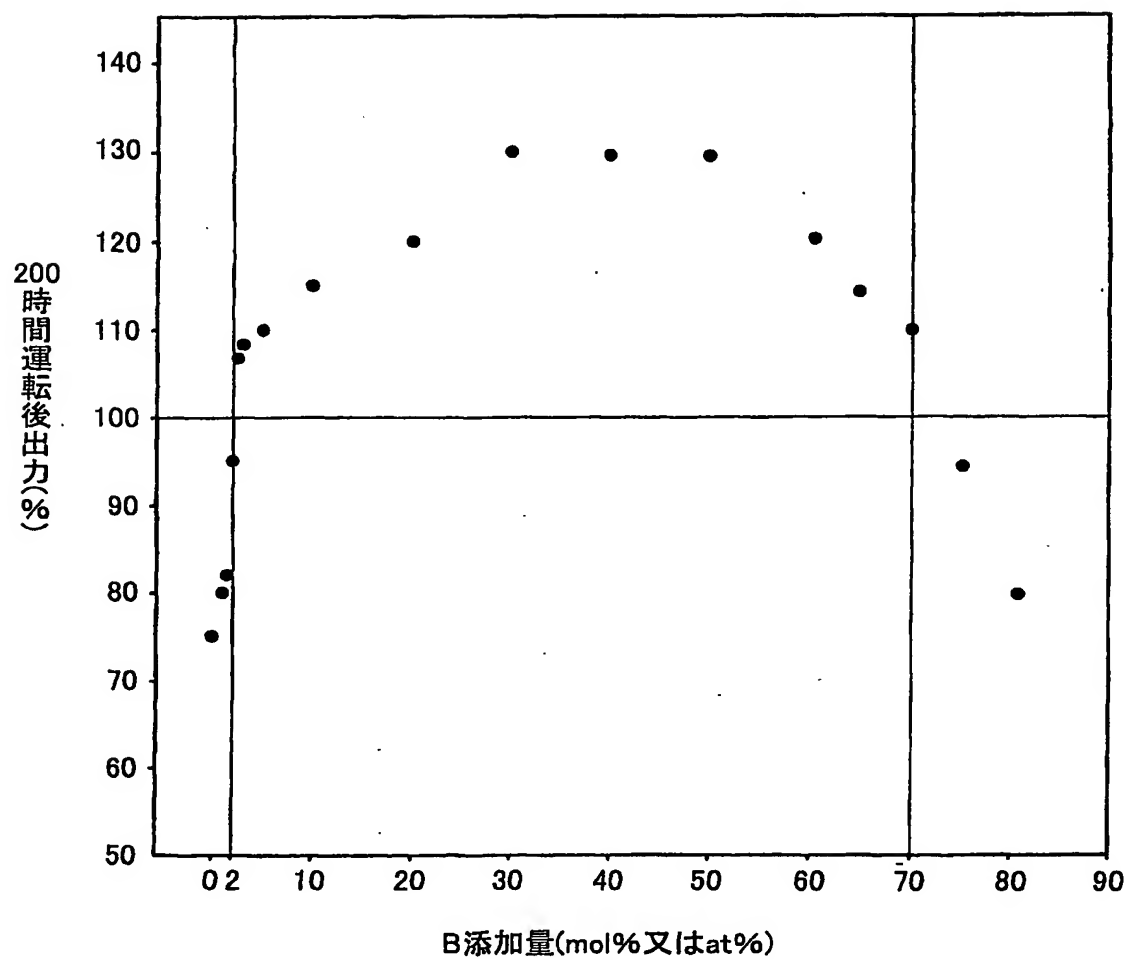


Fig.14

11/20

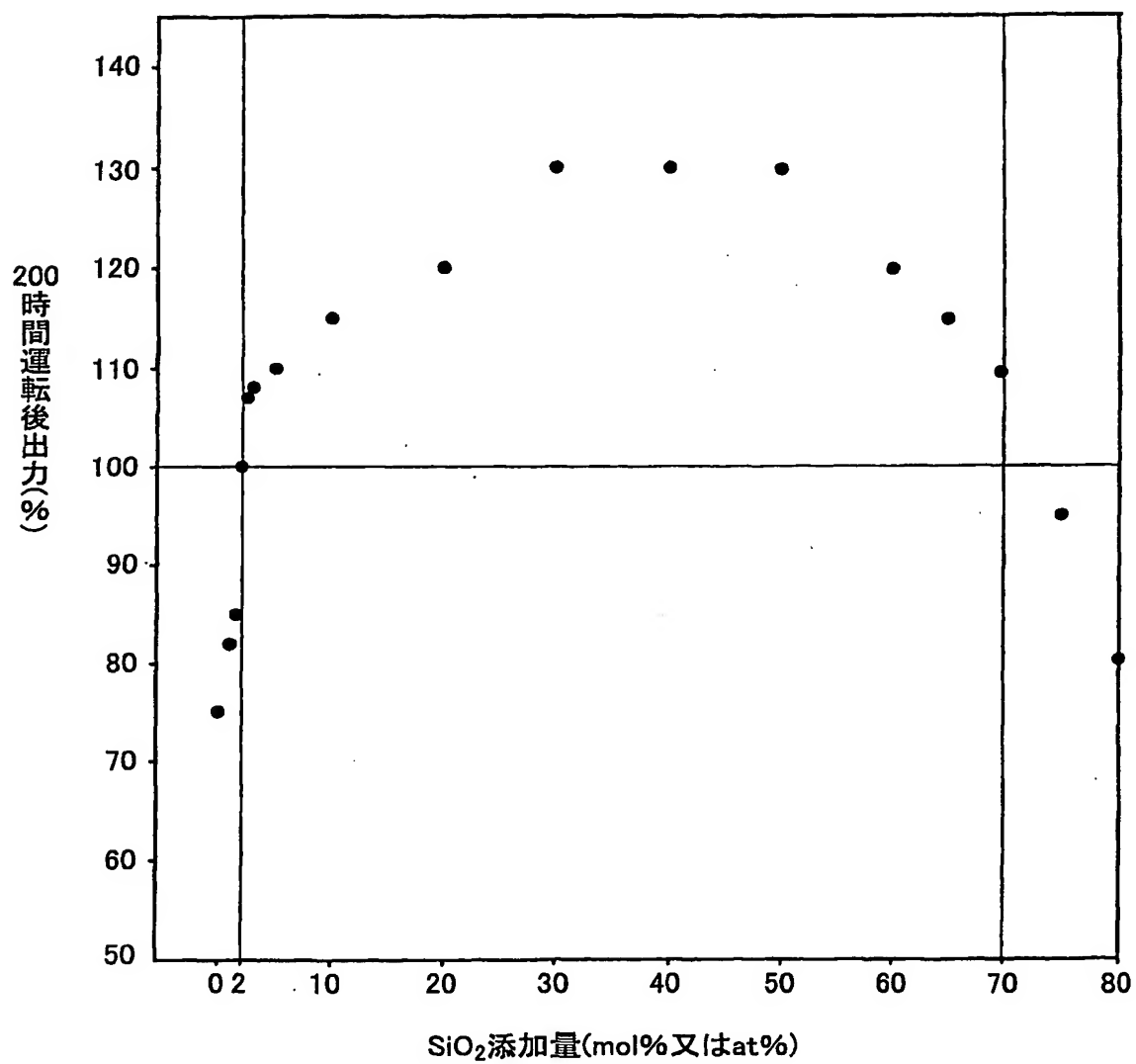


Fig.15

12/20

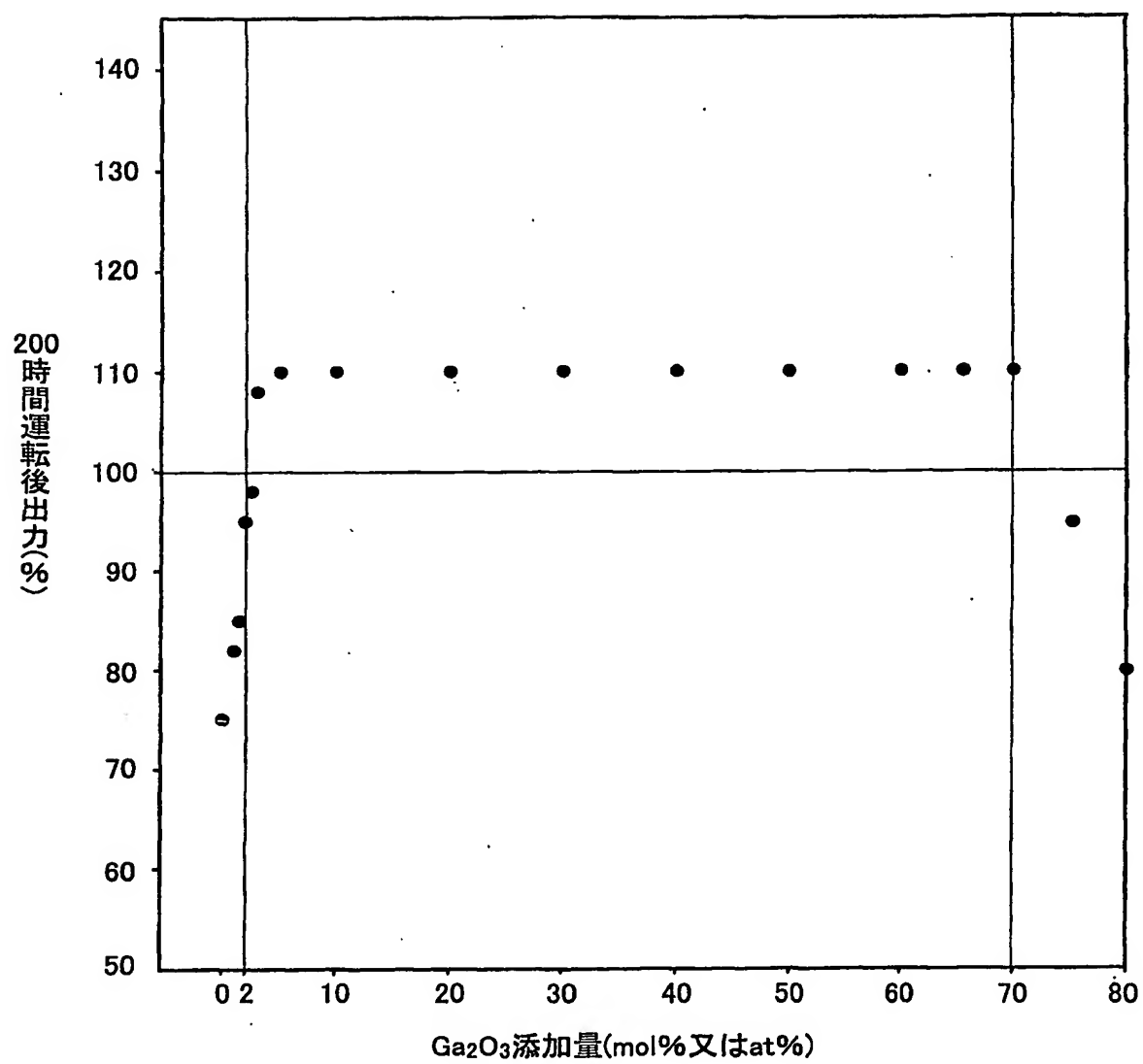


Fig.16

13/20

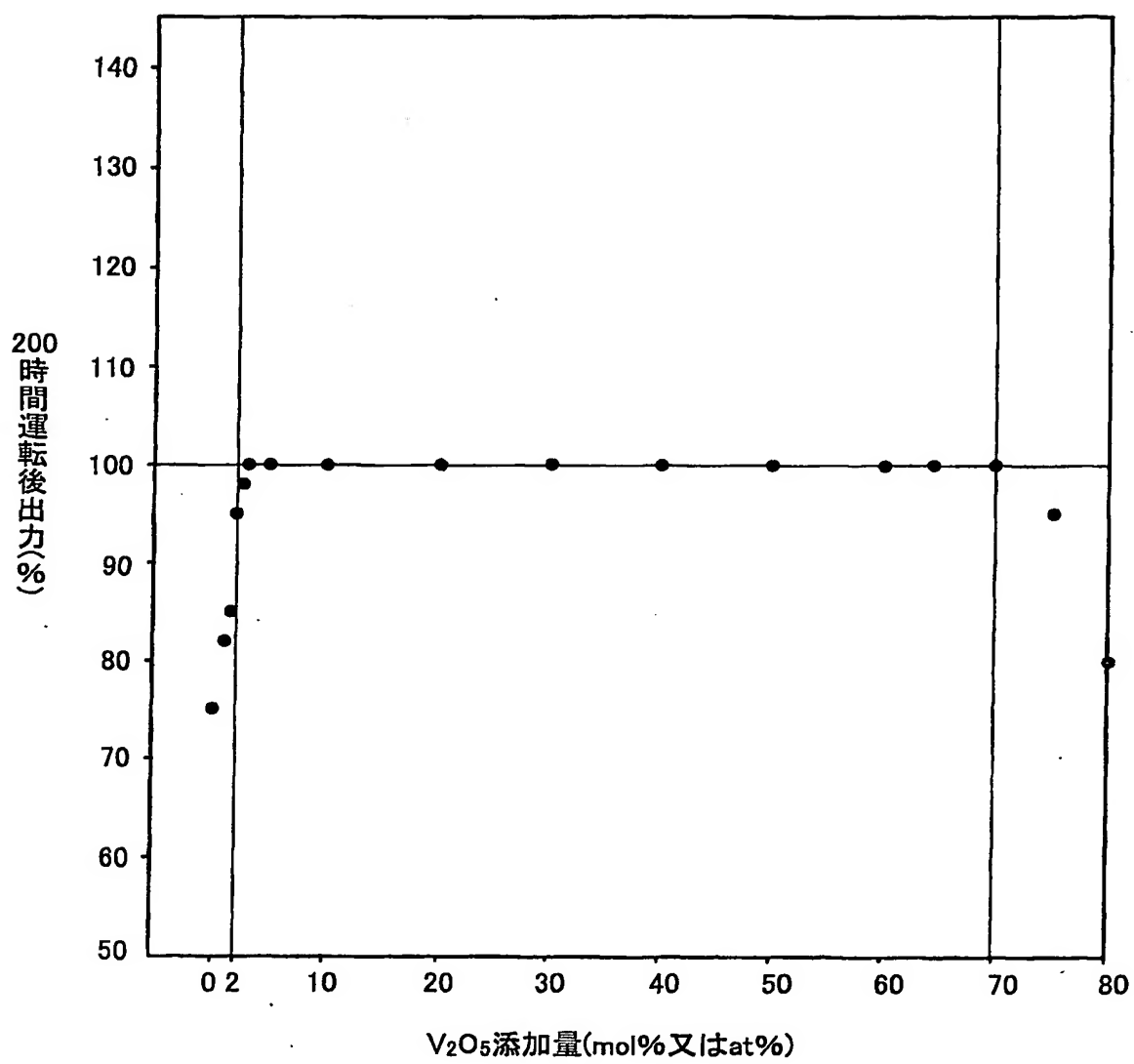


Fig.17

14/20

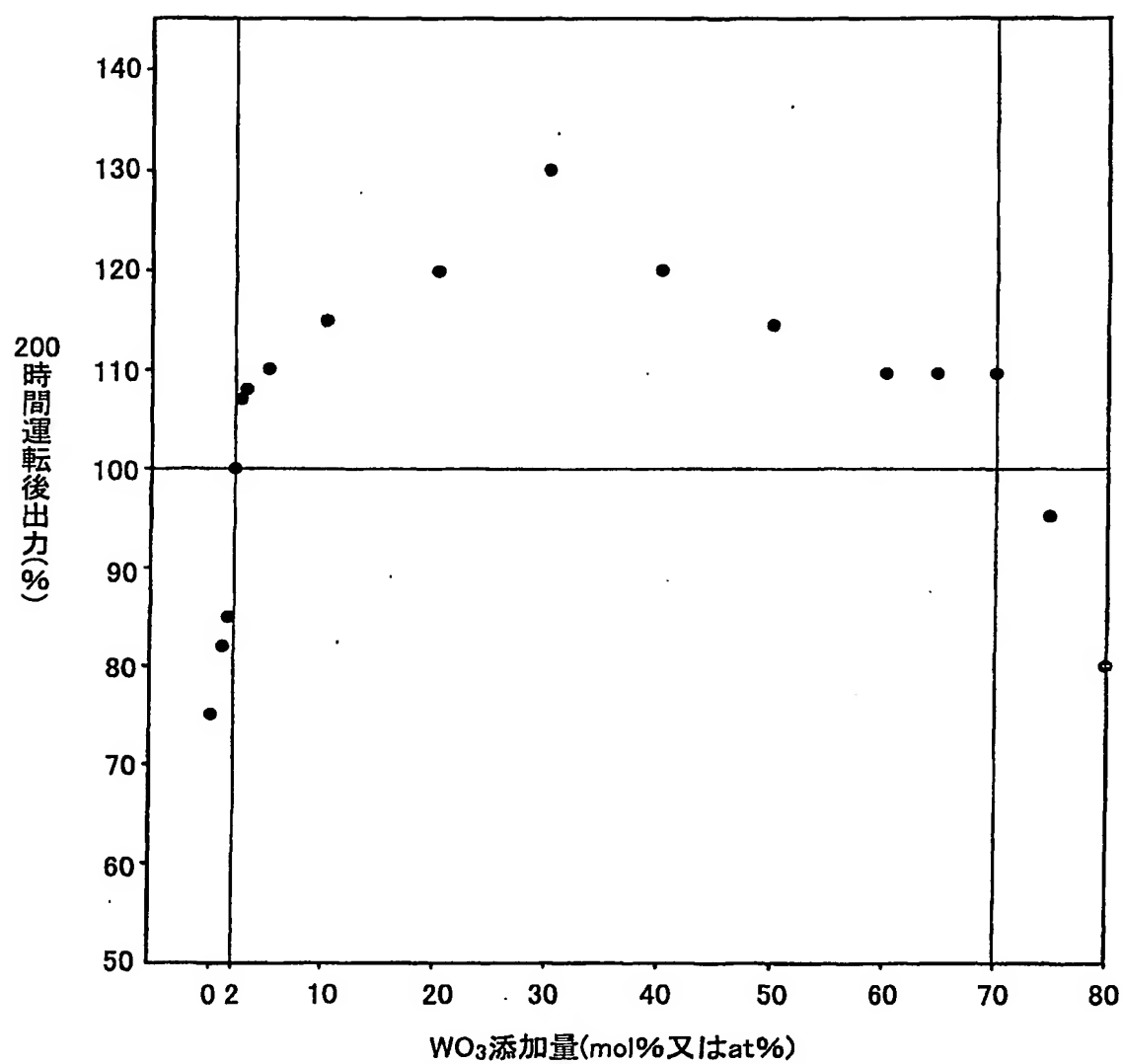


Fig.18

15/20

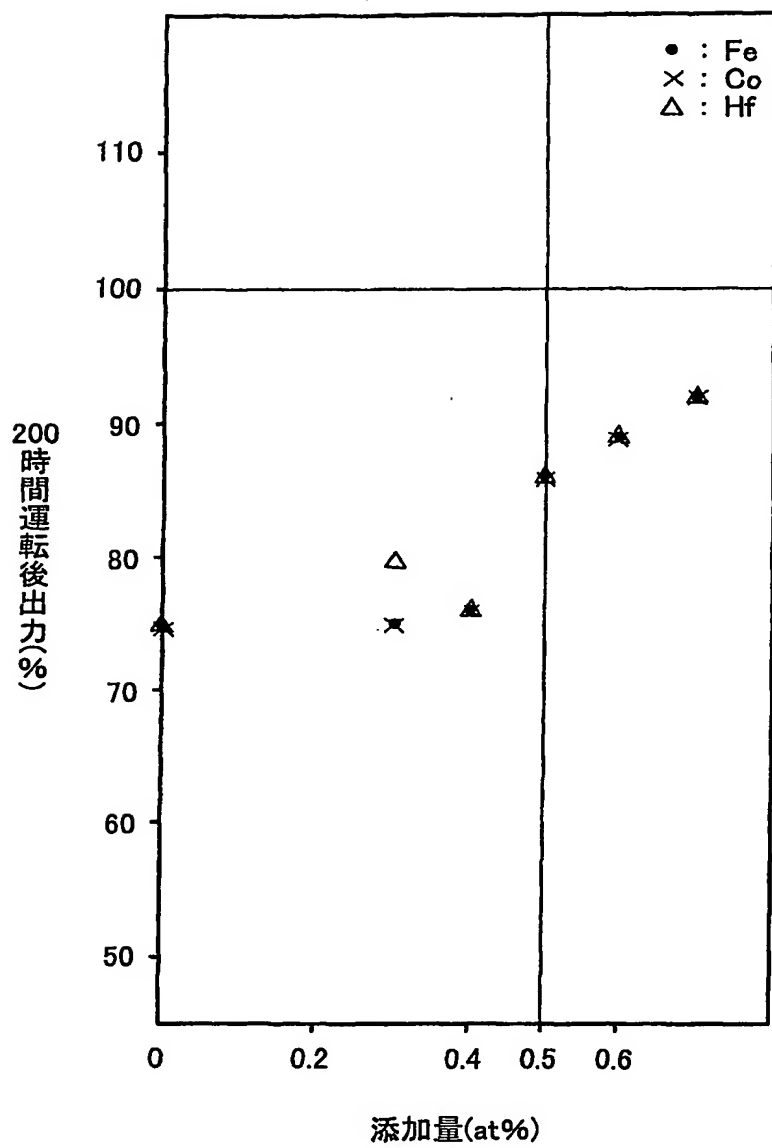


Fig.19

16/20

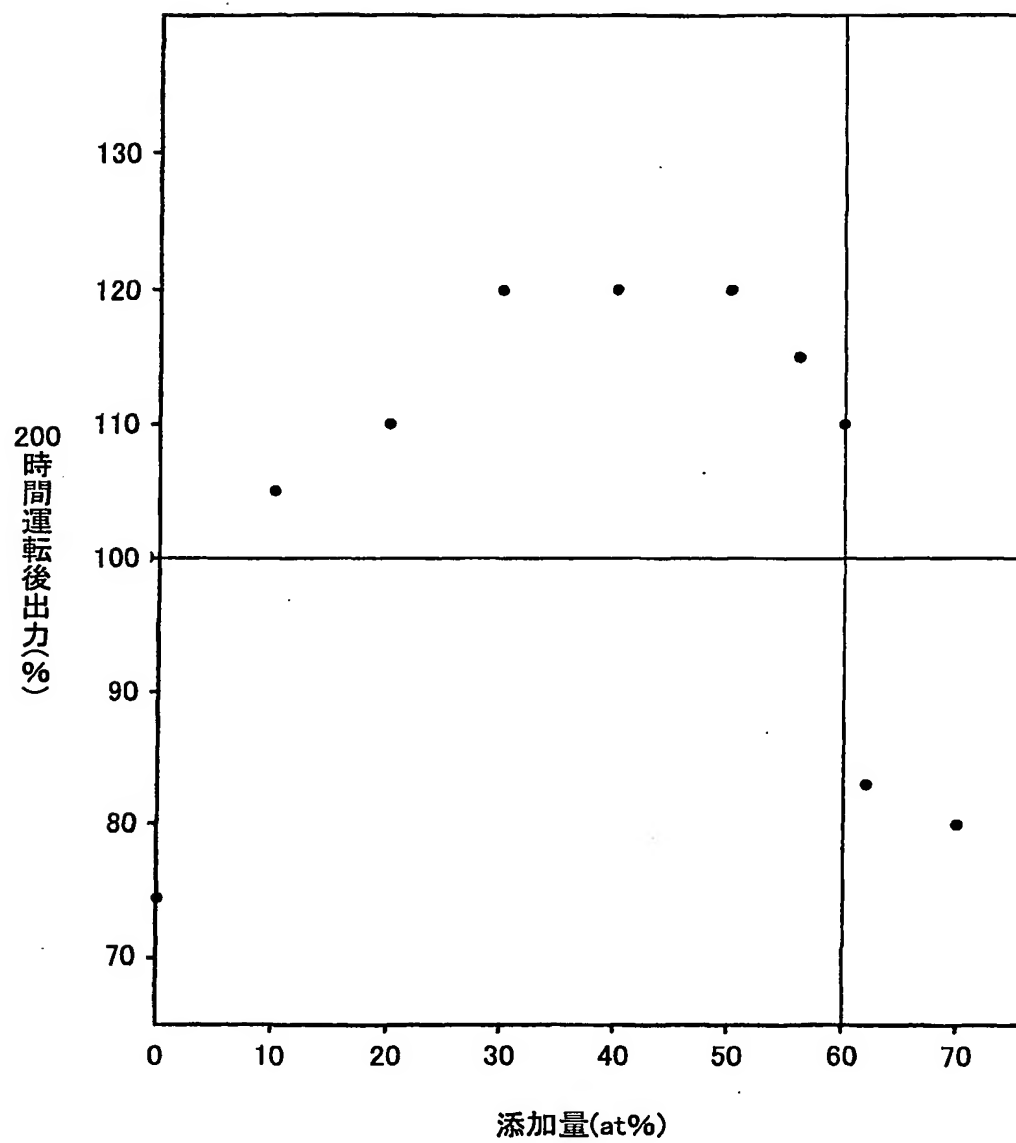


Fig.20

17/20

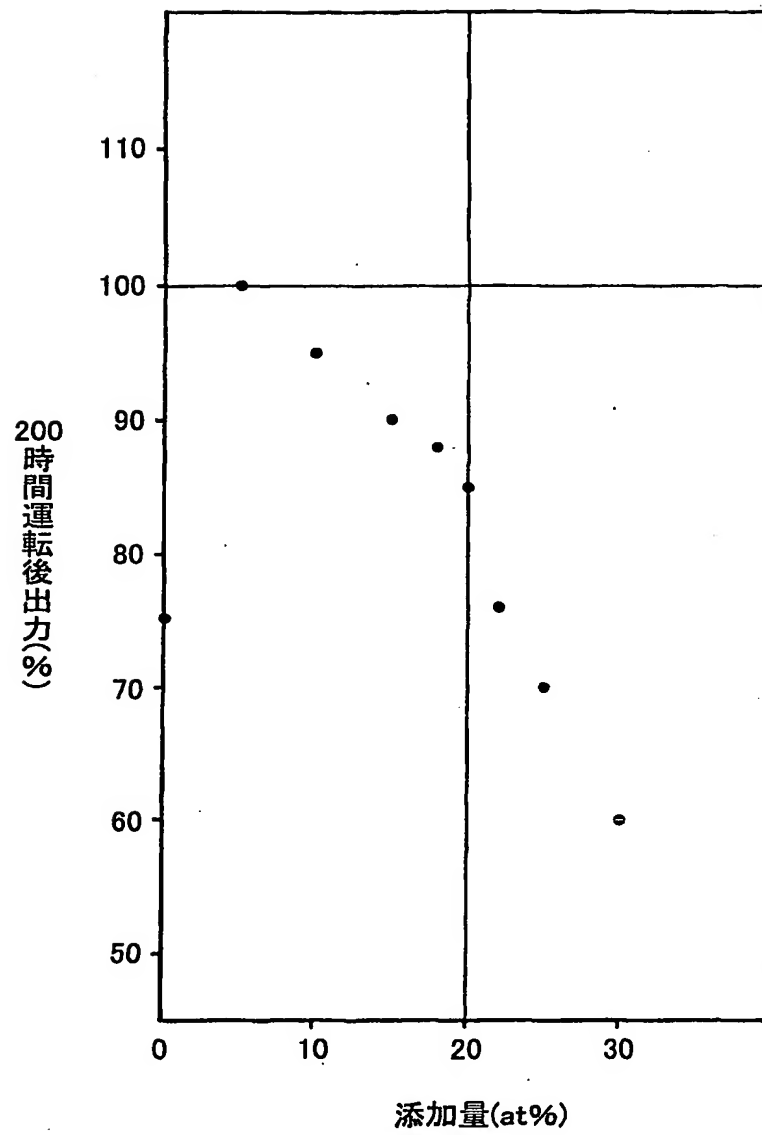


Fig.21

18/20

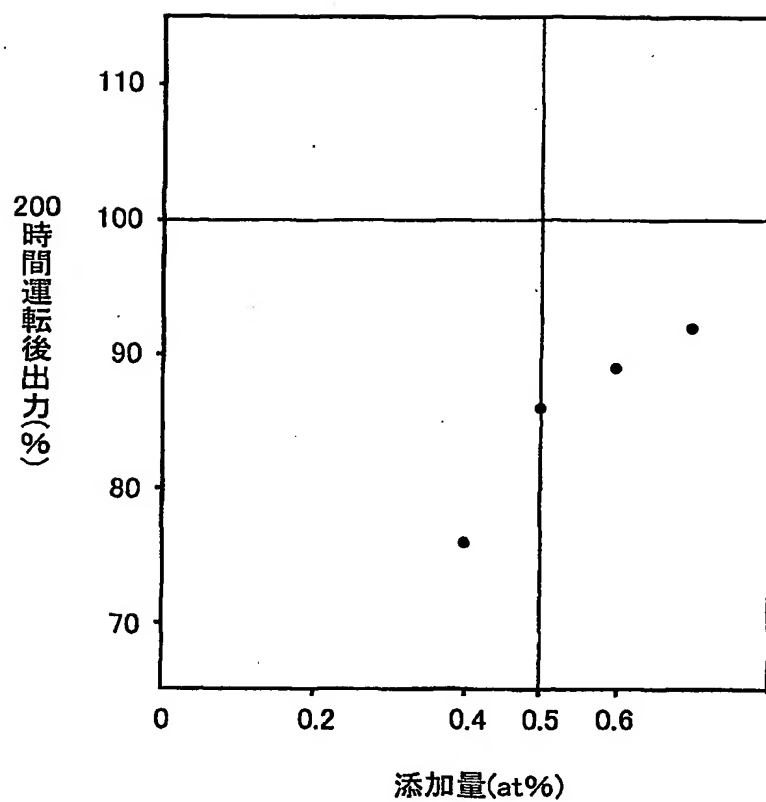


Fig.22

19/20

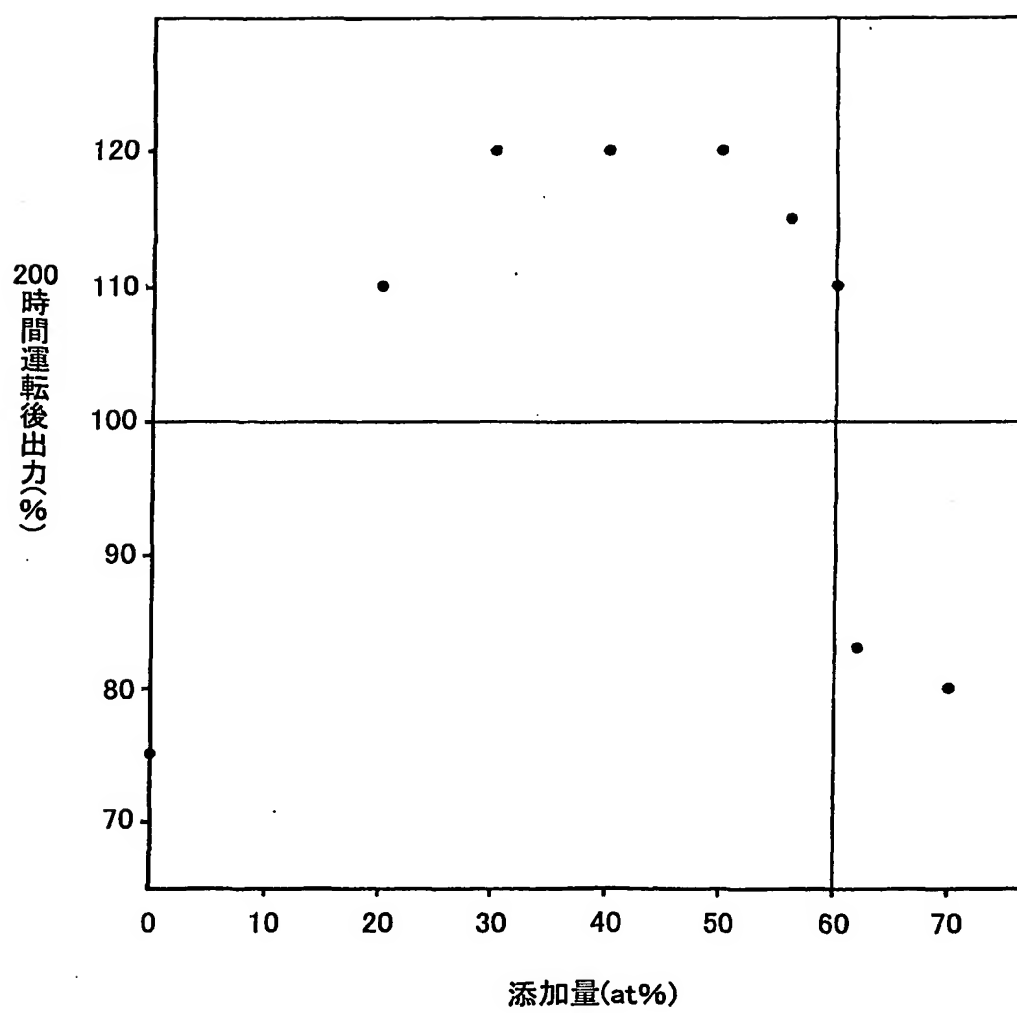


Fig.23

20/20

Fig.24A

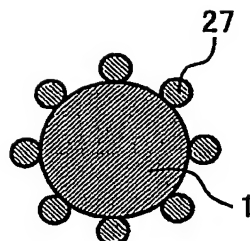


Fig.24B

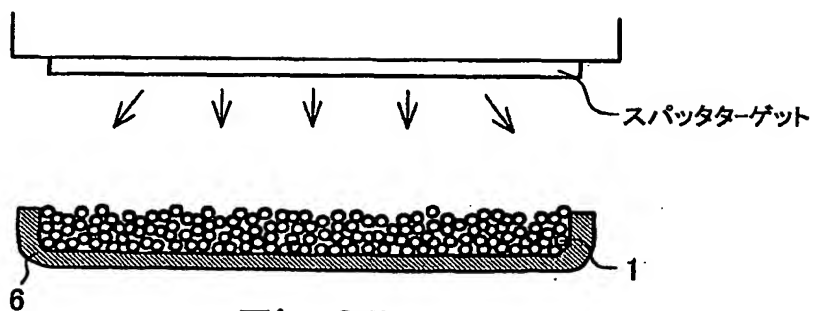
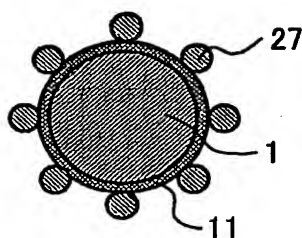


Fig.25

Fig.26A

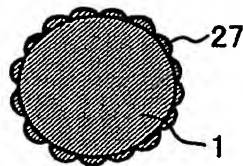
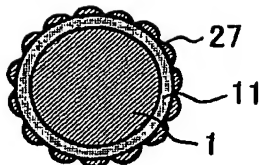


Fig.26B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05035

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J35/02, 37/02, H01M4/88, 4/92, C22C5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J35/02, 37/02, H01M4/88, 4/92, C22C5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 54-82394 A (United Technologies Corp.), 30 June, 1979 (30.06.79),	1, 5, 9-13, 25, 28-30
Y	Claims; official gazette page 3, upper left column, line 10 to upper right column, line 15; examples	2, 6, 7, 26, 27, 31-33, 39-42
A	& US 4137372 A	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 26 May, 2002 (26.05.02)	Date of mailing of the international search report 09 July, 2002 (09.07.02)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05035

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 1-213961 A (Toshiba Corp.), 28 August, 1989 (28.08.89),	14, 20-25, 28-30
Y	Claims; examples	16-18, 26, 27,
A	& GB 2213135 A & GB 2243362 A	43-45, 51-54 19, 46-50
X	JP 1-120770 A (Toshiba Corp.), 12 May, 1989 (12.05.89),	14, 20-25, 28-30
Y	Claims; examples	16-18, 26, 27,
A	(Family: none)	43-45, 51-54 19, 46-50
X	JP 58-35872 A (Hitachi, Ltd.), 02 March, 1983 (02.03.83),	14, 25-30
Y	Claims; examples	16-18, 26, 27,
A	(Family: none)	43-45, 51-54 19, 46-50
X	JP 9-161811 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha),	14, 16-18, 20-30, 43
Y	20 June, 1997 (20.06.97),	2, 6, 7, 31-33,
	Claims; examples	39-45, 51-54
	(Family: none)	
X	JP 7-246336 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha),	14, 16-18, 20-30, 43
Y	26 September, 1995 (26.09.95),	2, 6, 7, 31-33,
	Claims; examples	39-45, 51-54
	(Family: none)	
Y	JP 52-20990 A (United Kingdom Atomic Energy Authority),	2, 6, 7, 31-33,
	17 February, 1977 (17.02.77),	39-45, 51-54
	Claims; examples	
	& US 5079107 A & EP 165024 A	
P, A	JP 2002-110175 A (Sony Corp.), 12 April, 2002 (12.04.02),	1-54
	Claims; examples	
	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ B01J35/02、37/02、H01M4/88、4/92 C22C5/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ B01J35/02、37/02、H01M4/88、4/92 C22C5/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 54-82394 A (ユニテッド・テクノロジー・コーポレイション) 1979. 06. 30、特許請求の範囲、公報第3頁左上欄第10行~同頁	1, 5, 9-13, 25, 28-30
Y	右上欄第15行、実施例 & US 4137372 A, & GB 2008429 A,	2, 6, 7, 26, 27,
A	& FR 2409792 A, & DE 2848138 A, & ES 475293 A,	31-33, 39-42
	& SE 7811784 A, & DK 521478 A, & NL 7810871 A,	3, 4, 8, 34-38
	& IT 1101119 B, & BE 872164 A, & CA 1104998 A	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 26. 05. 02	国際調査報告の発送日 09.07.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 井上 雅博 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 61-8851 A (ガイナー・インコーポレイテッド) 1986.01.16、特許請求の範囲、実施例 & US 5079107 A, & EP 165024 A	14, 15, 20-25, 28, 29
Y		16-18, 26, 27, 43-45, 51-54
A		19, 46-50
X	JP 1-213961 A (株式会社東芝) 1989.08.28、特許請求の範囲、実施例 & GB 2213135 A, & GB 2243362 A	14, 20-25, 28-30
Y		16-18, 26, 27, 43-45, 51-54
A		19, 46-50
X	JP 1-120770 A (株式会社東芝) 1989.05.12、特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	14, 20-25, 28-30
Y		16-18, 26, 27, 43-45, 51-54
A		19, 46-50
X	JP 58-35872 A (株式会社日立製作所) 1983.03.02、特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	14, 25-30
Y		16-18, 26, 27, 43-45, 51-54
A		19, 46-50
X	JP 9-161811 A (田中貴金属株式会社) 1997.06.20、特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	14, 16-18, 20-30, 43
Y		2, 6, 7, 31-33, 39-45, 51-54
X	JP 7-246336 A (田中貴金属株式会社) 1995.09.26、特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	14, 16-18, 20-30, 43
Y		2, 6, 7, 31-33, 39-45, 51-54
Y	JP 52-20990 A (ユナイテッド キングダム アトミック エナジー オーソリティ) 1977.02.17、特許請求の範囲、実施例 & US 5079107 A, & EP 165024 A	2, 6, 7, 31-33, 39-45, 51-54
P, A	JP 2002-110175 A (ソニー株式会社) 2002.04.12、特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-54

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.